

**Die Anwendung einer vereinfachten Additionsmethode
zur atom-absorptions-spektrometrischen Bestimmung
einiger Metalle in biologischem Material**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Fritz Balzer
aus Marburg**

Marburg 1975

**Die Anwendung einer vereinfachten Additionsmethode
zur atom-absorptions-spektrometrischen Bestimmung
einiger Metalle in biologischem Material**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Fritz Balzer
aus Marburg**

Marburg 1975



Vom Fachbereich Chemie (15) der Philips-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 18.6.1975

Tag der mündlichen Prüfung am: 25.6.1975

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Stork

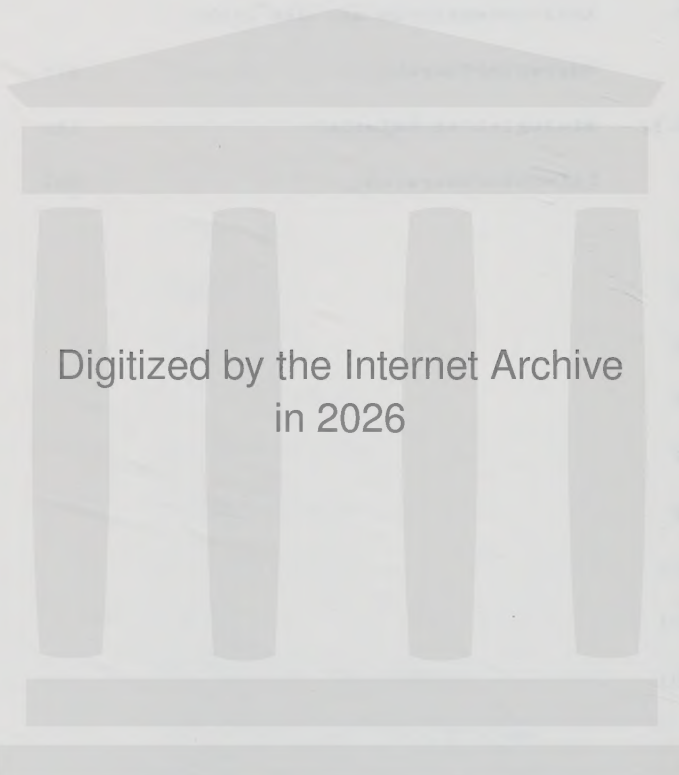
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Klamberg

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Einleitung	1
Aufgabenstellung	6
I. Untersuchungen zur Methode	10
1. Erstellung und Auswertung von Eichkurven für Kupfer, Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt und Magnesium	10
2. Mathematische Kurvenanpassung	18
2.1. Kupfer	19
2.2. Chrom	21
2.3. Eisen	23
2.4. Mangan	25
2.5. Kobalt	27
2.6. Magnesium	29
3. Additionsmethode	32
3.1. Vereinfachung der Additionsmethode	33
3.2. Vergleich der vereinfachten Additions- methode mit dem Eichkurvenverfahren	39
3.3. Säureabhängigkeit	44
3.3.1. Salzsäure	45
3.3.2. Schwefelsäure	50
3.3.3. Salpetersäure	56

II.	Untersuchungen von biologischem	
	Material	61
1.	Einleitung	61
2.	Pflanzen von einem Standort	63
3.	Pflanzen von verschiedenen Stand-	
	orten und Anbaujahren	73
3.1.	Weizen 1973	74
3.2.	Weizen 1974	79
3.3.	Roggen 1973	88
3.4.	Roggen 1974	90
3.5.	Hafer 1973/1974	93
3.6.	Nacktgerste 1974	95
III.	Zusammenfassung	96
IV.	Praktischer Teil	103
1.	Geräte	103
2.	Chemikalien und Lösungen	104
3.	Zerkleinern von biologischem	
	Material	105
4.	Vorbereitung des biologischen	
	Materials	107
5.	Aufschlußverfahren	108

6.	Meßergebnisse	112
6.1.	Eichkurven	112
6.2.	Vergleich der vereinfachten Additionsmethode mit dem Eich- kurvenverfahren	115
6.3.	Biologisches Material	122
	Literaturübersicht	142



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Einleitung

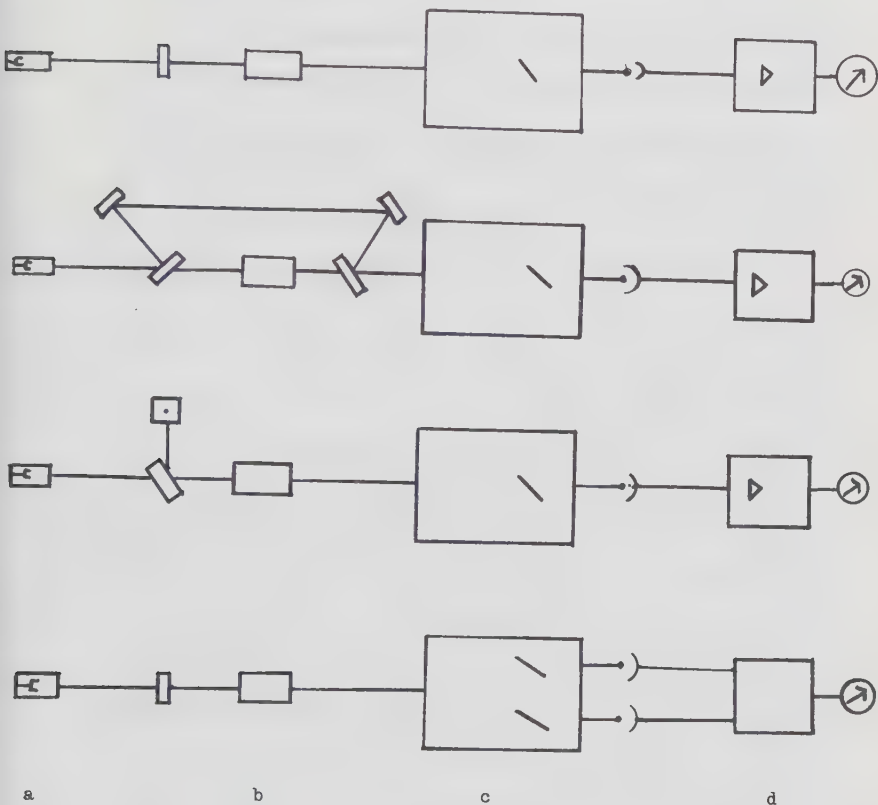
In den letzten Jahren hat sich die Atom-Absorptions-Spektroskopie schnell entwickelt und dadurch in viele analytische Laboratorien Eingang gefunden. Das Geburtsjahr dieser Methode ist das Jahr 1955. Unabhängig voneinander erschienen von Walsh (1) und von Alkemade und Milatz (2)(3) Veröffentlichungen, in denen die Atom-Absorptions-Spektroskopie als eine generell anwendbare Analysenmethode vorgeschlagen wurde. Das Prinzip ist schon viel länger bekannt. Anfang des 18. Jahrhunderts wurde das Phänomen der Absorption von Lichtenergie durch Atome an Kristallen und Flüssigkeiten beobachtet. Die Geschichte der Atom-Absorptions-Spektroskopie ist eng verbunden mit der Beobachtung des Sonnenlichtes. (4) 1802 wurden von Wollastone die schwarzen Linien im Sonnenspektrum entdeckt, die später von Fraunhofer eingehend untersucht wurden. Kirchhoff und Bunsen haben dann festgestellt, daß die von Natriumsalzen in einer Flamme emittierte typische gelbe Linie identisch ist mit der schwarzen D-Linie des Sonnenspektrums. Den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption formulierte Kirchhoff: Jede Materie kann bei der Wellenlänge Licht absorbieren, bei der es auch Licht emittiert. Um 1900 stellte Planck schließlich das Gesetz der quantenhaften Absorption und Emission des Lichtes auf. Danach können Atome nur Licht eindeutig gegebener Wellenlänge (Frequenz) absorbieren, d.h. nur bestimmte Energiebeträge aufnehmen und auch wieder abgeben.

Man unterscheidet zwischen verschiedenen Arten der Energieaufnahme bzw. -abgabe bei Atomen, die mit Strahlung verbunden sind. Werden Atome thermisch oder elektrisch angeregt, so senden sie die aufgenommene Energie in Form des Emissionsspektrums aus. Erfolgt die Anregung durch Lichtenergie, so nehmen die Atome nur genau definierte Energiebeträge (d.h. Licht bestimmter Frequenz) auf: Man beobachtet das Absorptionsspektrum. Die auf diese Weise aufgenommene Energie wird in Form des Fluoreszenzspektrums wieder abgegeben.

Um die Atomabsorption messen zu können, muß die Probe in atomaren Dampf überführt werden. Bei der Absorption von Strahlenenergie können die Atome nur in bestimmte diskrete höhere Energiezustände übergehen. Daher absorbieren sie nur solche Strahlenquanten, die genau die für den Übergang erforderliche Energie haben. Die Atomabsorption ist nur bei bestimmten, für jedes Element charakteristischen Wellenlängen beobachtbar. Daraus ergibt sich die hohe Selektivität.

Die Abbildung 1 zeigt die Meßanordnung für die Atomabsorptionsspektralanalyse.

Abbildung 1: Schema der Meßanordnung von Atomabsorptionsgeräten (5)



1. Einstrahlgerät
2. Zweistrahlgertät
3. Einstrahlgerät mit automatischem Untergrundkompensator
4. Zweikanalgerät für gleichzeitige Messung bei zwei Wellenlängen

a = Primärlichtquelle, b = Absorptionsvolumen, c = Spektralapparat, d = photoelektrische Meßeinrichtung und Meßwertverarbeitung

Die einzelnen Teile erfüllen folgende Funktionen:

- a) Als Primärlichtquelle dienen hauptsächlich Hohlkathodenlampen. Sie emittieren außer dem Linienspektrum des Entladungsgases das Linienspektrum des Kathodenmaterials. Die Kathode kann aus einem oder mehreren Metallen bestehen.
- b) Der entscheidende Prozeß für die Messung der Atomabsorption ist die Überführung der Probe in atomaren Dampf. Dieser Vorgang bestimmt hauptsächlich die Leistungsfähigkeit des Verfahrens. Meistens werden für die Überführung Flammen verwendet, in die die Probe als Aerosol eingebracht wird. Für die Mikroanalyse und die Spurenanalyse sind auch Öfen als Absorptionsvolumen geeignet. Das hat zu einer weiten Verbreitung der flammenlosen Atomisierung geführt. Ihre Stärke liegt auf dem Gebiet der besseren Nachweisgrenzen, der Verwendung kleinster Probenmengen und der direkten Analyse von Festkörpern; dagegen ist sie in Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Flamme als Atomisierungsquelle unterlegen.
- c) Im Gegensatz zur Emissionsspektralanalyse kann in der Atomabsorptionsspektralanalyse in der Regel immer nur ein Element nach dem anderen bestimmt werden. Es gibt auch schon Zweikanal-Atomabsorptionsspektrometer mit zwei unabhängigen Monochromatoren und Meßsystemen. Hiermit können zwei Elemente gleichzeitig bestimmt werden. Mit dem zweiten Kanal kann man aber auch ein Bezugssignal messen. Dadurch können zusätzlich Analysenstörungen beseitigt werden.

Konzentration von Pflanzennährstoffen ermittelt. (13)-(18). In der Biochemie werden Serum und Urin analysiert. (19)-(35). In Gesteinen und Mineralien werden in der Geochemie Metallgehalte bestimmt (36)-(41). Nahrungsmittel und Genußmittel werden in der Lebensmittelchemie auf Spurenelemente untersucht. (42)-(50). In der Petrochemie werden Schmieröl, Benzin, Heizöl oder Gasöl analysiert (51)-(56). Auch bei Pharmazeutika und Kosmetika, (57)(58), bei Plastik und Polymeren (59)-(62) und in der Umwelt-Analytik (63)-(66) findet die Atomabsorption Verwendung.

Aufgabenstellung

Ziele dieser Arbeit sind einerseits Untersuchungen zur methodischen Auswertung der Meßergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie und andererseits die Anwendungen dieser analytischen Methode zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material.

Schon in meiner Diplomarbeit (67) wurden die Eichkurven der flammenlosen Atomabsorption mathematisch ausgewertet. Mit Hilfe einer algebraischen Funktion wurde systematisch untersucht, ob ein Polynom eines bestimmten Grades eine Kurvenanpassung ermöglicht. Dazu wurde ein FORTRAN-Programm aufgestellt, mit dem die Koeffizienten bis zum Polynom 9. Grades errechnet werden konnten. Dieselben Rechnungen sollen für die Eichkurven mit der Flamme als Anregung für die Elemente Kupfer, Eisen, Kobalt, Chrom, Magnesium und Mangan durchgeführt werden. Die Auswertung der Meßergebnisse soll

anschließend nach dem prozentualen und dem logarithmischen Verfahren zur Beurteilung und Berechnung von Eichkurven vorgenommen werden (68).

Dann sollen Untersuchungen zur Additions-Methode in der Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt werden. Bisher ging man so vor, daß man die Probe in drei bis vier gleiche Anteile aufteilte und jedem dieser Probenanteile das gleiche Volumen einer meist wässrigen Eichlösung zusetzte. Die zugegebenen Eichlösungen haben verschiedene Gehalte des interessierenden Elementes. Eine davon hat den Gehalt "Null". Aus den Meßsignalen der Zugaben wird die unbekannte Konzentration errechnet. Diese Methode ist sehr arbeitsaufwendig. Sie soll verbessert und vereinfacht werden. Es soll untersucht werden, ob mehrere Elemente in einer Lösung gemeinsam bestimmt werden können, wenn sie in entsprechender Konzentration vorliegen. Dabei soll die Aufteilung der Probe unterbleiben. Die Eichung soll in der Analysenlösung selbst durchgeführt werden. Anschließend soll mathematisch durchgerechnet werden, wie groß der Fehler ist, der bei dieser Verfahrensweise auftreten kann.

Ein weiterer Teil der Arbeit umfaßt die Anwendung der Atomabsorptionsspektroskopie auf die Untersuchung von biologischem Material. Es standen eine große Zahl Proben von verschiedensten pflanzlichen Produkten aus dem Fachbereich Angewandte Biologie der Universität Gießen zur Verfügung. Alle Pflanzen sollen auf den Gehalt an Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Calcium, Kalium und Magnesium untersucht werden. Denn neben Kohlehydraten,

Eiweißstoffen, Fetten, Wirkstoffen und Wasser enthält die Pflanze noch Mineralstoffe. Sie sind maßgeblich am Ablauf der Lebensvorgänge beteiligt und tragen dazu bei, die physikalisch-chemischen Voraussetzungen für die Funktion der Zellen und Gewebe zu schaffen. Die Mineralstoffe sind mannigfaltig mit der Funktion und dem Aufbau der Hormone, Vitamine und Enzyme verknüpft. Sie unterliegen einem ständigen Wechsel und Verlust, der durch dauernde Neuzufuhr ausgeglichen werden muß. Auch die Spurenelemente haben lebenswichtige Aufgaben zu erfüllen, daher muß ihre Zufuhr mit der Nahrungsaufnahme gesichert sein. Mangel ruft schwere Ausfallserscheinungen hervor. So sind z.B. Eisen, Kupfer, Mangan und Zink Bestandteile wichtigster Enzymsysteme: Fe in Katalase, Peroxydase, in den Cytochromen und in der Cytochromoxydase der Atmungskette, Cu in der Tyrosenase, Polyphenolase, Ascorbinase, Uricase. Mangan ist Baustein (Coenzym) der Arginase und Phosphatase, Zink Bestandteil des Pankreashormones Insulin und bestimmter Fermente der Hefe wie Carboanhydrase, Carboxypolypeptidase, Alkoholdehydrase.

Daher sind die Mineralstoffe und die Spurenelemente bei der Aufstellung von Futterplänen für Tiere oder zur Erarbeitung von Diätvorschriften und Speiseplänen für den Menschen zu berücksichtigen (69)(70)(71).

Verglichen werden die Untersuchungsergebnisse mit den

Werten aus früheren Analysen. Sie sind in "Wissenschaftliche Tabellen" (72), DLG-Futterwerttabellen (73), den neueren Ergebnissen der Dokumentationsstelle der Universität Hohenheim (74) und in anderen Literaturstellen zusammengefaßt.

Der Vorteil meiner Untersuchungen besteht darin, daß die Bestimmungen der sieben Metalle mit einer einzigen Methode durchgeführt werden können. Dadurch lassen sich die Ergebnisse besser vergleichen und sind nur von einer einzigen Untersuchungsmethode abhängig.

Außerdem stehen Getreideproben von verschiedenen Jahren und verschiedenen Anbaugebieten zur Verfügung. Es soll ermittelt werden, wie stark die Schwankungen der Elemente Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Calcium, Kalium und Magnesium in Weizen, Hafer und Roggen sind. Ferner soll untersucht werden, ob der Anbauort, das Anbaujahr und die Sorte einen Einfluß auf den Gehalt an metallischen Elementen haben. Die Proben stammen alle aus biologischem Anbau. Daher kann ausgeschlossen werden, daß die Gehalte durch einseitige Mineralstoffzufuhr beeinflußt worden sind. Denn bei der Beurteilung der Höhe eines Inhaltsstoffes muß die Frage beantwortet werden, woher die Stoffe kommen. Es lassen sich leicht hohe Gehalte und hohe Schwankungen erzielen, wenn der Boden vor der Aussaat künstlich angereichert wird. Die gefundenen Werte sollen mit bisherigen Untersuchungen verglichen werden.

Hauptteil

I. Teil: Untersuchungen zur Methode

1. Erstellung und Auswertung von Eichkurven für Kupfer, Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt und Magnesium

Zur Auswertung der Meßergebnisse und zur Berechnung der unbekannten Konzentration einer Analyse ist es in der Atomabsorptionsspektroskopie mit der Luft-Acetylen-Flamme als Atomisierungsquelle üblich, jeweils vor oder nach der Messung Eichlösungen in die Flamme einzusprühen und aus den so gemessenen Werten eine Eichkurve aufzustellen. Da dieses Verfahren eine sehr verbreitete Anwendung findet, sollen für die Elemente Cu, Cr, Fe, Mn, Co und Mg Eichkurven erstellt werden und dann, wie schon in meiner Diplomarbeit (67) beschrieben, die Meßergebnisse diskutiert und verrechnet werden. Die Eichkurven sollen mit statistischen Methoden auf ihre Einsatzfähigkeit und die Größe der Fehler in bestimmten Mengenbereichen untersucht werden. Zur Aufstellung und Auswertung der Eichkurven wurden die entsprechenden Konzentrationen aus einer Stammlösung (1000 µg/ml) frisch angesetzt. Bei jeder Konzentration wurde die Messung zehnmal wiederholt. Die Auswertung der Meßimpulse geschieht folgendermaßen: Jede Messung bewirkt auf einem Schreiber ein Meßsignal. Die Höhe wird in cm ausgemessen und mit der Konzentration (µg/ml) in

Beziehung gesetzt. Aus den 10 Werten wird der Mittelwert gebildet und dessen absolute und relative Standardabweichung errechnet. Die jeweiligen Mittelwerte und die absoluten und relativen Standardabweichungen sind in der Tabelle Nr. 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Mittelwerte, relative und absolute Standardabweichungen

Element	Cu	Cr	Fe	Mn	Co	Mg
Mittelwert (cm)				0,16		1,3
0,1 µg/ml Standardabweichung (abs.)				0,023		0,018
" (rel. %)				14,38		1,38
Mittelwert (cm)				0,39		2,59
0,2 µg/ml Standardabw. (abs.)				0,019		0,025
" (rel. %)				4,87		0,97
Mittelwert (cm)	0,34	0,43	0,28	1,0	0,29	7,24
0,5 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,003	0,058	0,017	0,034	0,024	0,074
" (rel. %)	0,94	13,48	6,07	3,40	8,28	1,02
Mittelwert (cm)	0,70	0,79	0,65	1,97	0,61	14,98
1,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,006	0,021	0,017	0,018	0,034	0,164
" (rel. %)	0,84	2,65	2,61	0,91	5,57	1,09
Mittelwert (cm)	1,39	1,54	1,42	4,08	1,31	27,16
2,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,011	0,026	0,034	0,042	0,041	0,0319
" (rel. %)	0,79	1,69	2,39	1,03	3,13	1,17

Element	Cu	Cr	Fe	Mn	Co	Mg
Mittelwert (cm)	3,47	4,18	3,35	9,73	3,33	49,04
5,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,024	0,044	0,049	0,067	0,054	0,222
" (rel. %)	0,68	1,05	1,46	0,69	1,62	0,45
Mittelwert (cm)	4,97	4,85	5,12		4,81	
7,5 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,024	0,044	0,025		0,055	
" (rel. %)	0,49	0,91	0,49		1,14	
Mittelwert (cm)	6,52	6,26	6,86	18,17	6,10	57,88
10,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,041	0,039	0,052	0,189	0,028	0,039
" (rel. %)	0,63	0,62	0,76	1,04	0,46	0,24
Mittelwert (cm)	9,50	8,75	9,50		8,40	
15,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,066	0,068	0,156		0,040	
" (rel. %)	0,69	0,78	1,64		0,48	
Mittelwert (cm)	12,43	11,00	12,35	30,94	10,31	60,80
20,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,059	0,076	0,165	0,298	0,097	0,133
" (rel. %)	0,47	0,69	1,34	0,96	0,94	0,22
Mittelwert (cm)	17,88	15,32	14,84		15,46	
30,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,098	0,156	0,157		0,080	
" (rel. %)	0,55	1,02	1,06		0,52	
Mittelwert (cm)	25,50	22,86	22,28	38,48	20,08	
50,0 µg/ml Standardabw. (abs.)	0,132	0,266	0,052	0,270	0,010	
" (rel. %)	0,52	1,16	0,23	0,56	0,05	

Element		Cu	Cr	Fe	Mn	Co	Mg
	Mittelwert (cm)	33,54	38,06	31,36	54,84	23,32	
100,0 µg/ml	Standardabw. (abs.)	0,053	0,436	0,226	0,220	0,103	
	" (rel. %)	0,16	1,15	0,72	0,40	0,44	

In der Abb. 3 sind die Werte der Tabelle 1 graphisch gegeneinander aufgetragen.

Besonders die rechnerische Auswertung von Meßwerten zur quantitativen Elementbestimmung wird sehr erleichtert, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen Menge und Meßgröße besteht. Deshalb werden mit den Werten der Tabelle 1 Regressions- und Korrelationsrechnungen zur Ermittlung des linearen Bereiches der jeweiligen Eichkurve für Cu, Cr, Fe, Mn, Co und Mg durchgeführt. Dabei wurde so vorgegangen, daß zunächst alle Wertepaare berücksichtigt wurden und dann jeweils das Wertepaar der höchsten Konzentration weggelassen wurde.

In der Tabelle 2 sind die Mengenbereiche, die Anzahl der verwendeten Wertepaare und die berechneten Größen für Steigung, Ordinatenabschnitt und die Korrelationskoeffizienten angegeben. In der letzten Spalte schließlich sind die Gütekoeffizienten aufgeführt.

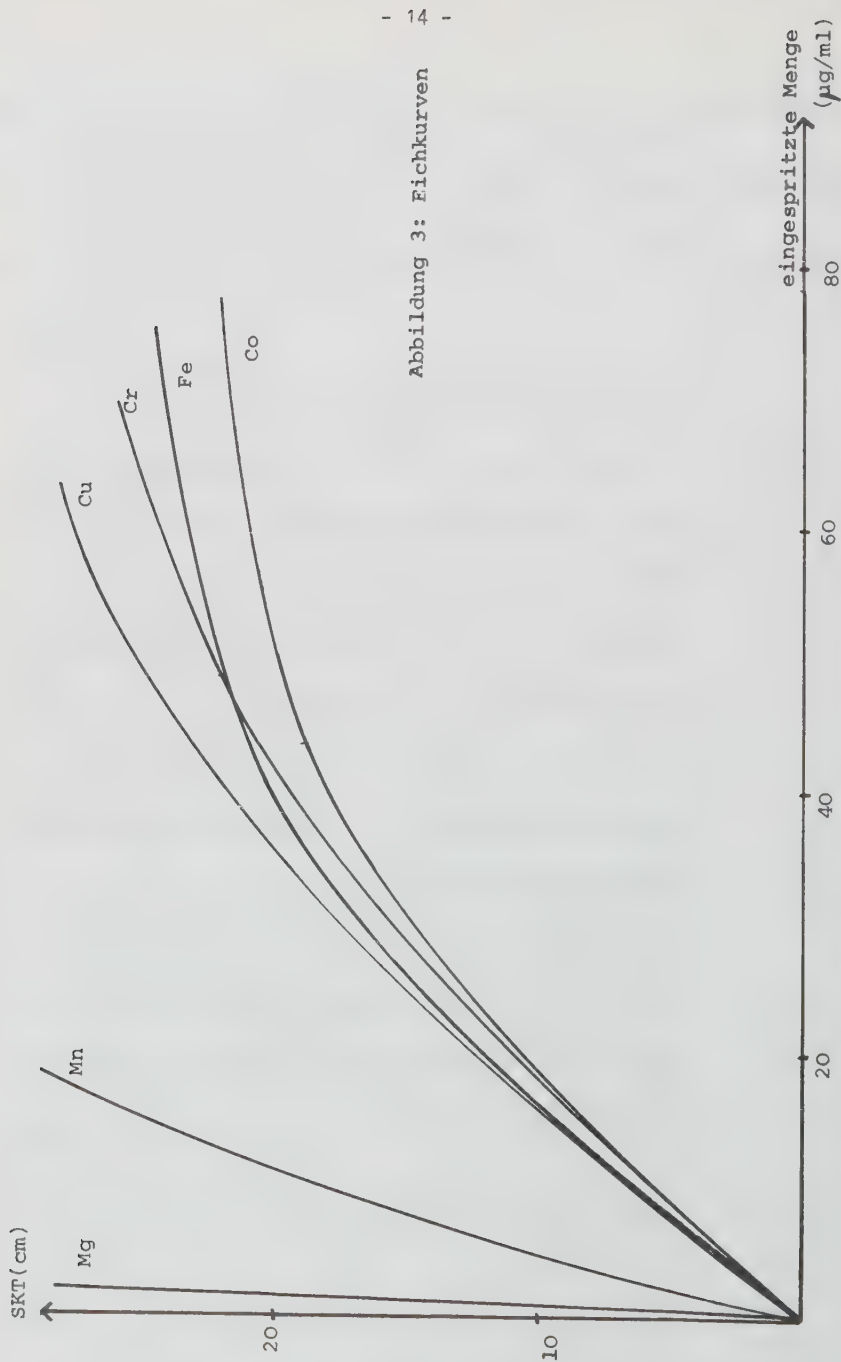


Tabelle 2: Anzahl der Werte, Steigung, Achsenabschnitt,
Korrelationskoeffizient und Gütekoeffizient

Element ($\mu\text{g/ml}$)	Anzahl Werte	der Steigung	Achsenabschnitt	Korrelations- koeffizient	Güte- koeffizient
<u>Kupfer</u>					
0,5 - 100,0	11	0,351	2,88	0,9599	16,51
0,5 - 50,0	10	0,522	0,92	0,9939	8,19
0,5 - 30,0	9	0,597	0,32	0,9992	4,83
0,5 - 20,0	8	0,620	0,19	0,9995	3,94
0,5 - 15,0	7	0,633	0,14	0,9995	3,42
0,5 - 10,0	6	0,651	0,08	0,9995	2,74
0,5 - 7,5	5	0,665	0,05	0,9995	2,20
0,5 - 5,0	4	0,672	0,00	0,9999	0,82
<u>Chrom</u>					
0,5 - 100,0	11	0,379	2,06	0,9917	19,59
0,5 - 50,0	10	0,453	1,22	0,9942	16,38
0,5 - 30,0	9	0,503	0,82	0,9944	14,34
0,5 - 20,0	8	0,540	0,61	0,9932	12,89
0,5 - 15,0	7	0,573	0,47	0,9912	11,54
0,5 - 10,0	6	0,619	0,32	0,9874	10,26
0,5 - 7,5	5	0,669	0,22	0,9829	8,91
0,5 - 5,0	4	0,840	0,05	0,9992	4,47
0,5 - 2,0	3	0,741	0,05	0,9999	0,77
<u>Eisen</u>					
0,5 - 100,0	11	0,319	2,84	0,9671	20,57
0,5 - 50,0	10	0,448	1,35	0,9853	14,08
0,5 - 30,0	9	0,521	0,77	0,9847	10,30
0,5 - 20,0	8	0,622	0,20	0,9984	5,40

Element (µg/ml)	Anzahl der Werte	Steigung	Achsenabschnitt	Korrelations- koeffizient	Güte- koeffizient
0,5 - 15,0	7	0,646	0,11	0,9983	4,49
0,5 - 10,0	6	0,688	0,03	0,9998	3,19
0,5 - 7,5	5	0,684	0,02	0,9997	3,45
0,5 - 5,0	4	0,678	0,01	0,9992	3,65
<u>Mangan</u>					
0,1 - 100,0	10	0,588	5,88	0,9179	29,43
0,1 - 50,0	9	0,998	2,92	0,9687	19,16
0,1 - 20,0	8	1,571	0,68	0,9958	9,15
0,1 - 10,0	7	1,826	0,17	0,9992	5,00
0,1 - 5,0	6	1,952	0,02	0,9997	3,37
<u>Kobalt</u>					
0,5 - 100,0	11	0,245	3,18	0,9208	22,80
0,5 - 50,0	10	0,414	1,23	0,9846	13,81
0,5 - 30,0	9	0,507	0,50	0,9968	9,42
0,5 - 20,0	8	0,523	0,41	0,9994	8,37
0,5 - 15,0	7	0,569	0,22	0,9962	5,85
0,5 - 10,0	6	0,621	0,05	0,9986	3,37
0,5 - 7,5	5	0,651	0,01	0,9995	1,96
<u>Magnesium</u>					
0,1 - 20,0	8	3,045	12,86	0,8520	37,19
0,1 - 10,0	7	5,856	7,16	0,9377	25,83
0,1 - 5,0	6	9,699	2,83	0,9860	13,71
0,1 - 2,0	5	13,716	0,23	0,9982	4,55
0,1 - 1,0	4	15,303	0,04	0,9998	3,67

Um den Gütekoeffizienten zu erhalten, wurden die Meßwerte (y-Werte) in die Ausgleichsgerade eingesetzt und daraus Analysenergebnisse errechnet. Über die prozentualen Einzelabweichungen dieser Analysenergebnisse von den vorgegebenen Mengen wurden die Gütekoeffizienten nach

$$s_{\%} = \sqrt{\frac{\sum (\% \text{ Abw.})^2}{N - 1}}$$

berechnet. Dies sind die Werte der letzten Spalte.

Die Gütekoeffizienten sind nämlich zur Beurteilung einer Noch-Linearität besser geeignet als die Korrelationskoeffizienten. Denn bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten werden lediglich die absoluten Abweichungen der y-Werte vom idealen Verlauf berücksichtigt. Sind diese absoluten Abweichungen über den gesamten Eichkurvenbereich etwa gleich groß, so erhält man zwar eine gute Korrelation, aber trotzdem große prozentuale Fehler bei kleinen y-Werten. Die kleinen Werte würden nur dann nicht unterbewertet, wenn die Absolutfehler mit der Meßgröße steigen würden.

Die Tabelle 2 zeigt nun, daß man einen linearen Bereich erst definieren muß, d.h. man muß angeben, welche prozentuale Standardabweichung man noch zulassen will. Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß der Gütekoeffizient eines Meßwertes im Bereich der kleinsten Mengen etwa 3 % beträgt. Wenn man diesen Wert zugrunde legt, kann man folgende Linearitätsbereiche angeben. Außerdem werden die Nachweisgrenzen aufgeführt (75). Sie werden mit denen in der Literatur verglichen (76).

Tabelle 3: Linearitätsbereiche und Nachweisgrenzen

Element	Linearitätsbereich	Nachweisgrenze	Nachweisgrenze (76)
Cu	0 - 15 µg/ml	0,05 µg/ml	0,002 µg/ml
Cr	0 - 4 "	0,02 "	0,003 "
Fe	0 - 10 "	0,05 "	0,01 "
Mn	0 - 7 "	0,1 "	0,02 "
Co	0 - 10 "	0,2 "	0,01 "
Mg	0 - 1 "	0,002	0,0001 "

2. Mathematische Kurvenanpassung

Wie schon früher (67) für die Atomabsorptionsspektroskopie mit flammenloser Anregung beschrieben, soll auch für die Anregung mit einer Luft-Acetylen-Flamme eine Anpassung der Eichkurven mit Hilfe einer algebraischen Funktion durchgeführt werden. Es soll untersucht werden, mit welchem Polynomgrad die Eichkurven angepaßt werden können. Dazu wurde das schon früher (67) beschriebene FORTRAN-Programm verwendet, mit dem die Koeffizienten bis zum Polynom 9. Grades errechnet werden können. Die Rechnungen wurden am Computer TR 4 der Firma Telefunken und mit dem Tischrechner Hewlett-Packard HP 30 durchgeführt. Es ergaben sich für die einzelnen Elemente folgende Funktionen.

2.1. Kupfer

Für Kupfer erhält man folgende Polynome:

$$\text{Polynom 1. Grades: } y = 2,883 + 0,3508x$$

$$\text{Polynom 2. Grades: } y = 0,01966 + 0,692x - 0,00357x^2$$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 3. Grades: } y = & - 0,02813 + 0,7037x - 0,003965x^2 \\ & + 0,000002836x^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 4. Grades: } y = & 0,08560 + 0,6505x - 0,00002705x^2 \\ & - 0,00008111x^3 + 0,0000004979x^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 5. Grades: } y = & - 0,01167 + 0,7278x - 0,01048x^2 \\ & + 0,0003875x^3 - 0,000007378x^4 \\ & + 0,00000004159x^5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 6. Grades: } y = & - 0,0445 + 0,7665x - 0,01899x^2 \\ & + 0,001062x^3 - 0,00003033x^4 \\ & + 0,0000003734x^5 - 0,000000001617x^6 \end{aligned}$$

Die vorgegebenen Mengen werden jeweils als x-Werte in die einzelnen Polynome eingesetzt. Man erhält die "richtigen" y-Werte (in cm). Zum Vergleich sind in Tabelle 4 die gemessenen Werte mit aufgeführt.

Tabelle 4: Ausgerechnete y-Werte für die einzelnen Polynome (cm)

<u>x</u>	<u>gemessen</u>	<u>1.Grad</u>	<u>2.Grad</u>	<u>3.Grad</u>	<u>4.Grad</u>	<u>5.Grad</u>	<u>6.Grad</u>
0,5	0,35	3,05	0,36	0,32	0,41	0,34	0,33
1,0	0,70	3,23	0,70	0,67	0,73	0,70	0,70
2,0	1,39	3,58	1,38	1,36	1,38	1,40	1,42
5,0	3,47	4,63	3,38	3,32	3,39	3,40	3,42
7,5	4,97	5,51	5,00	5,02	4,93	4,99	4,99
10,0	6,52	6,39	6,58	6,61	6,51	6,53	6,51
15,0	9,50	8,14	9,59	9,64	9,58	9,51	9,53
20,0	12,43	9,89	12,43	12,48	12,51	12,40	12,63
30,0	17,88	13,41	17,56	17,59	17,78	17,88	17,87
50,0	25,50	20,42	25,69	25,60	25,51	25,50	25,51
100,0	33,54	37,96	33,51	33,52	33,54	33,56	33,55

Die Werte der Tabelle 4 zeigen, daß mit Hilfe eines Polynoms 2. Grades eine hinreichende Annäherung erzielt wird. Um den Vergleich der Annäherung durch die einzelnen Polynome zu objektivieren, wurde jeweils die Summe der Fehlerquadrate der y-Werte nach folgender Gleichung mit ausgerechnet:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$$

y_i = gemessener Wert

$\bar{y}_i$ = berechneter

Funktionswert

In Tabelle 5 sind die Werte aufgeführt.

Tabelle 5: Summe der Fehlerquadrate der y-Werte

Polynomgrad	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$
1	93,83
2	0,1578
3	0,1380
4	0,0505
5	0,0058
6	0,0036

Auch aus der Tabelle 5 erkennt man, daß die Eichkurve für Kupfer mit einer Funktion 2. Grades hinreichend angepaßt werden kann. Durch eine Funktion höheren Grades wird die Genauigkeit nur unerheblich vergrößert.

2.2. Chrom

Man erhält folgende Polynome für Chrom, wenn die errechneten Koeffizienten in die einzelnen Funktionen eingesetzt werden.

Polynom 1. Grades: $y = 0,379x + 2,063$

Polynom 2. Grades: $y = 0,7592 + 0,5344x - 0,001626x^2$

Polynom 3. Grades: $y = 0,4078 + 0,6207x - 0,004526x^2$
 $+ 0,00002085x^3$

$$\text{Polynom 4. Grades: } y = 0,2021 + 0,7170x - 0,01165x^2 \\ + 0,0001727x^3 - 0,0000009004x^4$$

$$\text{Polynom 5. Grades: } y = 0,005 + 0,8757x - 0,03283x^2 \\ + 0,001122x^3 - 0,00001686x^4 \\ + 0,00000008428x^5$$

$$\text{Polynom 6. Grades: } y = -0,2083 + 1,125x - 0,08809x^2 \\ + 0,005507x^3 - 0,000166x^4 \\ + 0,00000224x^5 - 0,00000001051x^6$$

Die vorgegebenen Mengen werden jeweils als x-Werte in die einzelnen Polynome eingesetzt. Man erhält die "richtigen" y-Werte (in cm). Zum Vergleich werden die gemessenen Werte in Tabelle 6 mit aufgeführt.

Tabelle 6: Ausgerechnete y-Werte für die einzelnen Polynome (cm)

<u>x</u>	<u>gemessen</u>	<u>1.Grad</u>	<u>2.Grad</u>	<u>3.Grad</u>	<u>4.Grad</u>	<u>5.Grad</u>	<u>6.Grad</u>
0,5	0,43	2,25	1,02	0,71	0,55	0,43	0,33
1,0	0,79	2,44	1,40	1,02	0,90	0,84	0,83
2,0	1,54	2,82	1,83	1,63	1,59	1,62	1,73
5,0	4,18	3,95	3,47	3,40	3,51	3,68	3,80
7,5	4,85	4,90	4,85	4,81	4,99	5,13	5,12
10,0	6,26	5,85	6,26	6,18	6,37	6,42	6,29
15,0	8,75	7,74	9,14	8,77	8,87	8,72	8,61
20,0	11,00	9,64	12,09	11,17	11,11	10,89	11,04
30,0	15,32	13,43	18,25	15,51	15,16	15,35	15,25
50,0	22,86	21,01	31,54	22,73	22,88	22,82	22,47
100,0	38,06	39,96	39,05	38,06	38,06	37,87	37,89

Tabelle 7: Summe der Fehlerquadrate der y-Werte

Polynomgrad	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$
1	21,35
2	1,921
3	0,8471
4	0,5611
5	0,3778
6	0,2857

Die Werte der Tabellen 6 und 7 zeigen, daß das Polynom 3. Grades eine hinreichende Näherung darstellt. Eine Funktion höheren Grades vergrößert die Genauigkeit un-
erheblich.

2.3. Eisen

Wenn die errechneten Koeffizienten in die einzelnen Funktionen eingesetzt werden, dann erhält man für Eisen folgende Polynome:

Polynom 1. Grades: $y = 2,839 + 0,3186x$

Polynom 2. Grades: $y = 0,5790 + 0,5879x - 0,002818x^2$

Polynom 3. Grades: $y = 0,05798 + 0,7158x - 0,007118x^2$
 $+ 0,00003092x^3$

Polynom 4. Grades: $y = -0,332 + 0,8983x - 0,02062x^2$
 $+ 0,0003188x^3 - 0,000001707x^4$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 5. Grades: } y &= 0,05805 + 0,5883x + 0,02130x^2 \\ &- 0,001560x^3 + 0,00002987x^4 \\ &- 0,0000001667x^5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 6. Grades: } y &= 0,1354 + 0,8165x - 0,02883x^2 \\ &+ 0,002418x^3 - 0,0001054x^4 \\ &+ 0,000001789x^5 - 0,000000009531x^6 \end{aligned}$$

Die vorgegebenen Mengen werden jeweils als x-Werte in die einzelnen Polynome eingesetzt. Man erhält den "richtigen" y-Wert (in cm). Zum Vergleich sind die gemessenen Werte in Tabelle 8 mit aufgeführt.

Tabelle 8: Ausgerechnete y-Werte für die einzelnen Polynome (cm)

<u>x</u>	<u>gemessen</u>	<u>1.Grad</u>	<u>2.Grad</u>	<u>3.Grad</u>	<u>4.Grad</u>	<u>5.Grad</u>	<u>6.Grad</u>
0,5	0,28	2,99	0,87	0,41	0,11	0,35	0,26
1,0	0,65	3,15	1,16	0,76	0,54	0,66	0,65
2,0	1,42	3,47	1,74	1,46	1,38	1,30	1,39
5,0	3,35	4,43	3,44	3,46	3,68	3,35	3,46
7,5	5,12	5,22	4,82	5,03	5,37	5,10	5,09
10,0	6,86	6,02	6,17	6,53	6,89	6,79	6,67
15,0	9,50	7,61	8,76	9,29	9,49	9,79	9,70
20,0	12,35	9,21	11,20	11,77	11,66	12,10	12,25
30,0	14,84	12,38	15,67	15,96	15,28	14,90	14,84
50,0	22,28	18,76	22,92	21,91	22,21	22,31	22,25
100,0	31,36	34,69	31,18	31,37	31,89	31,88	30,21

Tabelle 9: Summe der Fehlerquadrate der y-Werte

Polynomgrad	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)$
1	62,6200
2	4,2790
3	1,9180
4	0,8899
5	0,1722
6	0,0964

Die Werte der Tabelle 8 und 9 zeigen, daß das Polynom 4. Grades erst eine hinreichende Annäherung darstellt. Eine Funktion noch höheren Grades verbessert die Genauigkeit nur unerheblich.

2.4. Mangan

Die Berechnung der Koeffizienten der einzelnen Polynome für Mangan führt zu folgenden 6 Funktionen:

Polynom 1. Grades: $y = 5,881 + 0,5877x$

Polynom 2. Grades: $y = 1,355 + 1,494x - 0,009663x^2$

Polynom 3. Grades: $y = - 0,01596 + 2,082x - 0,02918x^2$
 $+ 0,0001384x^3$

Polynom 4. Grades: $y = - 0,06655 + 2,13x - 0,03337x^2$
 $+ 0,0002318x^3 - 0,0000005625x^4$

Polynom 5. Grades: $y = - 0,04344 + 2,09x - 0,02539x^2$
 $- 0,0002257x^3 + 0,000008174x^4$
 $- 0,00000000x^5$

$$\begin{aligned} \text{Polynom 6. Grades: } y = & - 0,05036 + 2,109x - 0,03344x^2 \\ & + 0,0008025x^3 - 0,00004107x^4 \\ & + 0,0000008232x^5 - 0,000000004749x^6 \end{aligned}$$

Die vorgegebenen Mengen werden als x-Werte in die einzelnen Polynome eingesetzt. Man erhält den "richtigen" y-Wert.

Zum Vergleich werden auch die gemessenen Werte in

Tabelle 10 mit aufgeführt.

Tabelle 10: Ausgerechnete y-Werte für die einzelnen Polynome

(in cm)

<u>x</u>	<u>gemessen</u>	<u>1.Grad</u>	<u>2.Grad</u>	<u>3.Grad</u>	<u>4.Grad</u>	<u>5.Grad</u>	<u>6.Grad</u>
0,1	0,16	5,93	1,50	0,19	0,14	0,16	0,16
0,2	0,29	5,99	1,65	0,39	0,35	0,37	0,37
0,5	1,00	6,17	2,09	1,01	0,99	0,99	0,99
1,0	1,97	6,46	2,83	2,03	2,03	2,02	2,02
2,0	4,08	7,05	4,30	4,03	4,06	4,03	4,03
5,0	9,73	8,81	8,58	9,68	9,77	9,74	9,73
10,0	18,17	11,75	15,32	18,02	18,12	18,16	18,16
20,0	30,94	17,63	27,36	31,05	30,94	30,94	30,93
50,0	48,48	35,26	51,89	48,43	48,46	48,48	48,44
100,0	54,84	64,65	54,13	54,78	54,78	54,75	53,94

Tabelle 11: Summe der Fehlerquadrate der y-Werte

Polynomgrad	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$
1	610,6000
2	39,7400
3	0,0471
4	0,0099
5	0,0054
6	0,0052

Die Werte der Tabellen 10 und 11 zeigen, daß das Polynom 3. Grades eine hinreichende Annäherung darstellt.

2.5. Kobalt

Mit Hilfe des FORTRAN-Programmes wurde auch für Kobalt die Berechnung der einzelnen Koeffizienten durchgeführt.

Es ergaben sich folgende Funktionen:

Polynom 1. Grades: $y = 3,177 + 0,2451x$

Polynom 2. Grades: $y = 0,2970 + 0,5884x - 0,003992x^2$

Polynom 3. Grades: $y = 0,02955 + 0,654x - 0,005799x^2$
 $+ 0,00001587x^3$

Polynom 4. Grades: $y = 0,1222 + 0,6106x - 0,002591x^2$
 $- 0,00005252x^3 + 0,0000004056x^4$

Polynom 5. Grades: $y = - 0,2654 + 0,9188x - 0,04425x^2$
 $+ 0,001815x^3 - 0,00003098x^4$
 $+ 0,0000001657x^5$

Polynom 6. Grades: $y = - 0,04756 + 0,6618x + 0,01219x^2$
 $- 0,002665x^3 + 0,0001214x^4$
 $- 0,000002037x^5 + 0,00000001073x^6$

Die vorgegebenen Mengen werden als x-Werte in alle Polynome eingesetzt und die y-Werte (Schreiberausschlag) berechnet. Die gemessenen y-Werte werden mit den berechneten verglichen (Tabelle 12).

Tabelle 12: Ausgerechnete y-Werte für die einzelnen Polynome (in cm)

<u>x</u>	<u>gemessen</u>	<u>1.Grad</u>	<u>2.Grad</u>	<u>3.Grad</u>	<u>4.Grad</u>	<u>5.Grad</u>	<u>6.Grad</u>
0,5	0,29	3,29	0,59	0,35	0,42	0,18	0,28
1,0	0,61	3,45	0,88	0,67	0,73	0,61	0,62
2,0	1,31	3,66	1,46	1,31	1,33	1,40	1,30
5,0	3,33	4,40	3,14	3,15	3,10	3,43	3,30
7,5	4,81	5,01	4,51	4,61	4,53	4,80	4,81
10,0	6,10	5,62	5,82	6,00	5,92	6,01	6,14
15,0	8,40	6,85	8,31	8,58	8,54	8,24	8,34
20,0	10,31	8,08	10,63	10,91	10,94	10,50	10,33
30,0	15,46	10,53	14,71	14,85	15,01	15,41	15,47
50,0	20,08	15,43	20,74	20,21	20,14	20,08	20,23
100,0	23,32	27,68	23,22	23,30	23,32	23,11	23,03

Tabelle 13: Summe der Fehlerquadrate der y-Werte

Polynomgrad	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$
1	96,2900
2	1,4920
3	0,8695
4	0,8114
5	0,1024
6	0,0062

Aus den Werten der Tabellen 12 und 13 erkennt man, daß ein Polynom 3. Grades eine hinreichende Annäherung ermöglicht.

2.6. Magnesium

Für Magnesium werden die errechneten Koeffizienten in die einzelnen Funktionen eingesetzt. Man erhält folgende Polynome:

Polynom 1. Grades: $y = 12,68 + 3,045x$

Polynom 2. Grades: $y = 4,041 + 9,368x - 0,3296x^2$

Polynom 3. Grades: $y = - 0,1958 + 16,02x - 1,397x^2$
 $+ 0,03744x^3$

Polynom 4. Grades: $y = - 0,6723 + 17,31x - 1,874x^2$
 $+ 0,08758x^3 - 0,001474x^4$

$$\begin{aligned}\text{Polynom 5. Grades: } y = & - 0,5595 + 16,74x - 1,397x^2 \\ & - 0,03228x^3 + 0,009204x^4 \\ & - 0,0002903x^5\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Polynom 6. Grades: } y = & - 0,03842 + 12,42x + 6,076x^2 - 4,323x^3 \\ & + 0,9393x^4 - 0,0779x^5 + 0,002066x^6\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Polynom 7. Grades: } y = & 0,2644 + 8,771x + 17,55x^2 - 17,78x^3 \\ & + 7,454x^4 - 1,389x^5 + 0,1077x^6 \\ & - 0,002741x^7\end{aligned}$$

Die vorgegebenen Mengen werden als x-Werte in alle Polynome eingesetzt und die y-Werte (Schreiberausschlag) berechnet. Die gemessenen y-Werte werden in der Tabelle 14 mit den berechneten verglichen.

Tabelle 14: Ausgerechnete y-Werte für die einzelnen Polynome (in cm)

<u>x</u>	<u>gemessen</u>	<u>1.Grad</u>	<u>2.Grad</u>	<u>3.Grad</u>	<u>4.Grad</u>	<u>5.Grad</u>	<u>6.Grad</u>	<u>7.Grad</u>
0,1	1,30	12,98	4,97	1,39	1,04	1,10	1,26	1,29
0,2	2,59	13,28	5,90	2,95	2,71	2,73	2,65	2,58
0,5	7,24	14,20	8,64	7,46	7,52	7,45	7,20	7,23
1,0	14,98	15,72	13,07	14,46	14,84	14,76	14,98	14,97
2,0	27,16	21,31	21,45	26,55	27,12	27,21	27,15	27,12
5,0	49,04	27,90	42,64	49,65	49,05	49,02	48,95	47,16
10,0	57,88	43,13	64,76	57,74	57,86	57,87	56,86	56,86
20,0	60,80	73,58	59,56	60,92	60,72	60,88	60,92	60,87

Tabelle 15: Summe der Fehlerquadrate der y-Werte

Polynomgrad	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$
1	1188,0000
2	152,4000
3	1,2270
4	0,1827
5	0,1586
6	0,0720
7	0,0000

Erst ein Polynom 4. Grades ermöglicht eine hinreichende Annäherung. Das zeigen die Werte der Tabellen 14 und 15.

3. Additionsmethode

In der Atomabsorptionsspektroskopie ist es nicht möglich, direkt aus den Meßwerten die zu bestimmende Konzentration abzulesen. Vor oder nach jeder Messung oder Meßserie muß eine Eichung durchgeführt werden. Dazu bestimmt man meistens einige Punkte der Eichkurve und zeichnet sie dann auf. Daraus werden die entsprechenden Analysenwerte abgelesen. Dieses Verfahren funktioniert aber nur bei einer sehr einfachen Probenmatrix. Ist die Zusammensetzung der Meßprobe komplex, so muß auch die Eichprobe entsprechend vorbereitet werden. Das hat dann seine Grenzen, wenn die Probenmatrix nicht mehr genau bekannt ist. Dann läßt sich nicht feststellen, unter welchen Einflüssen das Meßsignal steht. Zur Ausschaltung solcher Einflüsse, wie z.B. chemische und besonders physikalische Interferenzen (unterschiedliche Viskosität, Oberflächenspannung oder spezifisches Gewicht) kann die Analyse nach der Methode des inneren Standards durchgeführt werden. Dabei wird den Proben- und Eichlösungen ein Leitelement in bekannter Konzentration zugesetzt. Dazu sind jedoch zwei Voraussetzungen notwendig: 1. Das zugesetzte Leitelement darf in der Probe nicht enthalten sein. 2. Die zu vergleichenden Elemente müssen sich in der Flamme identisch verhalten.

Diese Voraussetzungen sind in der Praxis so gut wie nie

gegeben, besonders in Gegenwart einer komplexen Matrix. Daher kann der Einfluß der Matrix durch ein Leitelement nicht völlig beseitigt werden.

Die Additionsmethode dagegen kann den Matrix-Einfluß auf das Meßergebnis weitgehend berücksichtigen. Sie stellt im Prinzip nichts anderes als eine Spielart der Methode des inneren Standards dar. Das zu bestimmende Element dient selbst als Leitelement. Daher zählen die oben gemachten Einschränkungen nicht mehr, weil sich das Leitelement wie das zu analysierende Element verhält. Bisher wurde bei der Anwendung der Additionsmethode so vorgegangen: "Zur Durchführung der Additionsmethode teilt man die Probe in drei bis vier aliquote Anteile und setzt jedem dieser Probenanteile das gleiche Volumen einer meist wässrigen Eichlösung zu. Dabei haben die zugesetzten Eichlösungen selbstverständlich verschiedene Gehalte des interessierenden Elementes. Eine davon hat den Gehalt "Null", d.h. ein Proben-Aliquot wird meist mit einer entsprechenden Menge Wasser verdünnt." (769.97) Dieser Vorgang ist sehr arbeitsaufwendig. Die Durchführung der Bestimmung mit der Additionsmethode wird daher wie folgt vereinfacht:

3.1. Vereinfachung der Additionsmethode

Eine zu bestimmende Probe mit mehreren Elementen (Mn, Fe, Cu) im linearen Konzentrationsbereich wird auf 110 ml aufge-

füllt. Das erste Element wird zweimal gemessen und ergibt einen bestimmten durchschnittlichen Schreiberausschlag. Ebenfalls wird dabei das verbrauchte Volumen an einem von 100 bis 110 ml graduierten Meßkolben abgelesen. Nun wird mit Hilfe einer 50 oder 100 μ l Eppendorf-Pipette eine bestimmte Menge (50 bis 100 μ g) des zu bestimmenden Elementes hinzugegeben und erneut zweimal gemessen. Die Zugabe wird mehrmals wiederholt, solange die Summe der Konzentrationen im linearen Bereich bleibt. Das verbrauchte Volumen wird jeweils abgelesen. Damit ist die Messung des ersten Elementes abgeschlossen. Für die Bestimmung des zweiten und weiterer Elemente geht man vom Restvolumen aus und fügt nach jeder Messung bekannte Mengen hinzu.

In der Praxis ist eine regelmäßige Volumenablesung jedoch sehr mühsam. Daher soll herausgefunden werden, ob sich bei der Durchführung der Additionsmethode, wie sie oben beschrieben worden ist, eine regelmäßige und durchschnittliche Volumenabnahme ergibt und wie groß die Schwankung des Meßvolumens ist.

Zur Erhaltung eines Durchschnittswertes der Volumenabnahme pro Messung werden drei parallele Messungen mit drei von 100 bis 110 ml graduierten Meßkolben durchgeführt. Es wurden folgende Lösungen angesetzt:

$$200 \mu\text{g}/110 \text{ ml Mn} = 1,818 \mu\text{g/ml}$$

$$300 \mu\text{g}/110 \text{ ml Fe} = 2,727 \mu\text{g/ml}$$

$$200 \mu\text{g}/110 \text{ ml Cu} = 1,818 \mu\text{g/ml}$$

Abweichend von der üblichen Praxis wurden nach jeder Zugabe drei Wiederholungsmessungen gemacht. Die Zeit des Ansaugens war so lange bemessen, daß der Schreiber gerade maximalen Ausschlag erreichen konnte. Dann wurde das Ansaugen unterbrochen und nach dem Einstellen des Minimums des Schreiberausschlages noch zweimal wiederholt. Nach dreimaligem Ansaugen erfolgte die entsprechende Zugabe. Insgesamt wurden drei Zugaben hinzugefügt.

Neben der Auswertung der Volumenabnahme soll auch der Schreiberausschlag als Mittelwert aus drei Einzelmessungen aufgeführt werden. Er zeigt an, wie genau die Zugabe durch die Pipette ist. Treten dabei große Schwankungen auf, so muß das der Schreiberausschlag zeigen. Alle gemessenen und berechneten Werte sind in der Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Volumenabnahme, Schreiberausschlag, Mittelwert
und Standardabweichung

Meß- kolben	1. Messung		1.Addition		2.Addition		3.Addition		
	Vol.abn. (ml)	Meßsig. (cm)	Vol.abn. (ml)	Meßs. (cm)	Vol.abn. (ml)	Meßs. (cm)	Vol.abn. (ml)	Meßs. (cm)	
Mn:	1	0,9	8,9	0,9	13,6	1,1	17,7	0,8	21,4
	2	0,9	8,9	1,0	13,5	1,0	17,6	0,9	21,4
	3	0,9	8,8	1,0	13,6	0,8	17,6	0,8	21,2
Fe:	1	0,7	5,8	0,7	7,5	0,8	9,3	0,7	11,0
	2	0,8	5,7	0,8	7,4	0,9	9,3	0,8	10,9
	3	1,0	5,7	0,9	7,4	0,9	9,2	0,9	10,9
Cu:	1	0,8	5,9	0,9	8,5	1,2	11,3	0,9	14,3
	2	0,9	5,9	0,9	8,5	1,0	11,3	0,8	14,4
	3	0,9	5,9	0,9	8,4	0,8	11,3	1,0	14,3

Mittelwert der Volumenabn.(ml)	Standardabweichung	
	abs.	rel. (%)
Mangan: 0,92	0,0938	10,20
Eisen: 0,83	0,0964	11,61
Kupfer: 0,92	0,1114	12,10
Für alle drei Elemente:		
0,89	0,1072	12,04

Der Mittelwert der Volumenabnahme für alle drei Elemente beträgt: 0,89 ml pro drei Wiederholungsmessungen, die Standardabweichung 0,1072 und der Fehler 12,04 %. Pro Messung werden also 0,30 ml benötigt.

Die Werte zeigen, daß sich bei einer gleichmäßigen Arbeitstechnik eine bestimmte, relativ konstante Volumenabnahme ergibt. Überträgt man die oben aufgeführten Werte für die Standardabweichung der Volumenabnahme auf eine Probe von 100 ml Ausgangsvolumen, dann bedeutet das ~~ein~~ Fehler von 0,1 % durch Schwankungen bei der Volumenabnahme, der gegenüber den anderen Fehlern der Methode vernachlässigbar klein ist.

Durch die Zugabe der Eichmengen zur Meßlösung ergibt sich ein Verdünnungseffekt, der bei wiederholter Zugabe und bei der Analyse von mehreren Elementen in einer Lösung steigt und deshalb zu berücksichtigen ist. Mit einer Überschlagsrechnung soll der Verdünnungsfaktor berechnet werden. Es erfolgen drei Zugaben für drei Elemente, wie es vorher beschrieben worden ist. Bei der Rechnung soll von dem üblichen Anfangsvolumen von 100 ml ausgegangen werden. In der Tabelle 17 ist die Überschlagsrechnung zur Volumenkorrektur aufgeführt.

Tabelle 17: Überschlagsrechnung zur Volumenkorrektur

	Ausgangs- volumen(ml)	Abnahme(ml) (3Messungen)	Zugabe (ml)	Restvol. (ml)	Einzel- Verdünn. (%)	Gesamt- Verd. (%)
1. Messung	100,0	0,9	0,2	99,3	0,202	0,202
1. Addition	99,3	0,9	0,2	98,6	0,203	0,405
2. Addition	98,6	0,9	0,2	97,9	0,204	0,609
3. Addition	97,9	0,9	-	97,0	-	0,609
1. Messung	97,0	0,9	0,2	96,3	0,208	0,817
1. Addition	96,3	0,9	0,2	95,6	0,209	1,026
2. Addition	95,6	0,9	0,2	94,9	0,211	1,237
3. Addition	94,9	0,9	-	94,0	-	1,237
1. Messung	94,0	0,9	0,2	93,3	0,213	1,450
1. Addition	93,3	0,9	0,2	92,6	0,216	1,666
2. Addition	92,6	0,9	0,2	91,9	0,218	1,884
3. Addition	91,9	0,9	-	91,0	-	1,884

Bei einer durchschnittlichen Volumenabnahme von 0,9 ml pro 3 Messungen und einer Zugabe von 0,2 ml beträgt die Verdünnung bei einem Ausgangsvolumen von 100,0 ml 0,2 % pro Zugabe. Für die praktische Durchführung der Additionsmethode reicht meistens eine Zugabe von 0,1 ml pro Element bei einem Verbrauch von 0,6 ml pro Doppelmessung. Das entspricht einem Fehler von 0,1 % pro Zugabe und Meßvorgang.

Durch den ständigen Wechsel von Absaugen und Zusetzen von Standardlösungen treten während einer Analyse Volumenverringerungen und Verdünnungen auf, die zwar relativ aber nicht mehr vernachlässigbar klein sind. Die notwendigen Korrekturen bei der Auswertung der Meßwerte und die Ausrechnung der Analysenergebnisse werden vom Tischrechner 9830 A der Firma Hewlet Packard durchgeführt. Einzelheiten der mathematischen Behandlung der vereinfachten Additionsmethode finden sich in (77).

3.2. Vergleich der vereinfachten Additionsmethode mit dem Eichkurvenverfahren

Zur weiteren statistischen Sicherung der Additionsmethode nach dem von mir entwickelten Verfahren und zur Überprüfung der Genauigkeit der Pipette sollen nun Additionsmessungen mit sonst üblichen Messungen verglichen werden.

Dazu werden folgende Versuche durchgeführt:

Aus einer Stammlösung (1000 $\mu\text{g/ml}$) werden zehnmal die gleichen Konzentrationen angesetzt. Nach der ersten Messung wird zu jeder Probe eine bekannte Menge mit einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben und der Meßvorgang wiederholt. Dann werden noch zwei weitere Zugaben hinzugegeben und die Lösung in die Flamme gesprüht. Das ist schon bei der Beschreibung der Additionsmethode geschildert worden. Anschließend werden die gleichen Konzentrationen neu an-

gesetzt und ebenfalls in die Flamme gesprüht. Das entspricht der Eichung mit Hilfe einer Eichkurve. Die sich daraus ergebenden Schreiberausschläge sollen miteinander verglichen werden.

Konzentration ($\mu\text{g/ml}$)	Mittelwert (cm)	Standardab- weichung abs.	Standardab- weichung (%)
---------------------------------------	--------------------	------------------------------	-----------------------------

Mangan

1,00	5,77	0,0648	1,12
2,03	11,40	0,1249	1,19
3,09	17,46	0,1177	0,62
4,18	23,60	0,2119	0,92

jeweils neu angesetzt

2,00	12,80	0,1886	1,47
3,00	19,24	0,2272	1,18
4,00	24,88	0,2530	1,02

Kalium

1,00	5,68	0,0917	1,61
2,03	10,92	0,0632	0,58
3,08	15,89	0,0566	0,36
4,17	20,36	0,1131	0,56

jeweils neu angesetzt

2,00	11,70	0,0943	0,81
3,00	16,84	0,1175	0,70
4,00	21,21	0,2025	0,95

Konzentration ($\mu\text{g/ml}$)	Mittelwert (cm)	Standardab- weichung abs.	Standardab- weichung (%)
---------------------------------------	--------------------	------------------------------	-----------------------------

Magnesium

0,50	5,88	0,0447	0,76
1,01	10,88	0,0787	0,72
1,54	14,97	0,1418	0,95
2,09	18,00	0,1288	0,71

jeweils neu angesetzt

1,00	11,33	0,1253	1,10
1,50	15,08	0,0917	0,58
2,00	17,86	0,0843	0,47

Kupfer

2,03	5,23	0,1058	2,02
4,12	10,60	0,1634	1,54
6,26	16,36	0,1710	1,04
8,47	22,02	0,3327	1,51

jeweils neu angesetzt

4,00	10,62	0,1229	1,16
6,00	16,02	0,2200	1,37
8,00	21,21	0,3552	1,68

Eisen

2,00	3,64	0,1264	3,47
4,06	7,76	0,1954	2,52
6,17	11,57	0,2693	2,33
8,42	15,07	0,3937	2,61

Konzentration ($\mu\text{g/ml}$)	Mittelwert (cm)	Standardab- weichung abs.	Standardab- weichung (%)
---------------------------------------	--------------------	------------------------------	-----------------------------

jeweils neu angesetzt

4,00	7,60	0,2944	3,87
6,00	11,32	0,3226	2,85
8,00	14,48	0,4821	3,33

Zink

1,00	5,83	0,1568	2,69
2,04	11,34	0,2319	2,04
3,13	16,68	0,3393	2,03
4,25	21,56	0,3596	1,67

jeweils neu angesetzt

2,00	11,53	0,3198	2,77
3,00	16,44	0,4949	3,01
4,00	21,15	0,2069	0,98

Calcium

1,00	2,13	0,0678	3,18
3,03	6,86	0,0843	1,23
5,10	11,19	0,0566	0,50
7,21	15,45	0,1510	0,98

jeweils neu angesetzt

3,00	6,98	0,0632	0,91
5,00	10,69	0,0735	0,69
7,00	14,25	0,1082	0,76

Vergleicht man die Standardabweichungen der Meßergebnisse für die Additionsmethode mit denen für die neu angesetzten Konzentrationen, so ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. Durch die neu angesetzten Proben kann keine Verbesserung der Genauigkeit erzielt werden. Die Verdünnungseffekte wirken sich bei dieser Fehlerbreite nicht aus. Zur Eichung einer Messung bei der Atomabsorption kann man daher so vorgehen, daß man die einzelnen ~~Zugaben~~ für die Eichung nacheinander in einen Meßkolben gibt und dann die Bestimmungen durchführt.

Ein Vergleich der Meßpeaks ist nicht möglich, da zwischen den vergleichbaren Proben ein Zeitintervall liegt. Die Lösungen mußten erst neu angesetzt werden. Das führte zu einer Unterbrechung der Meßtätigkeit am Gerät und damit zu etwas abgeänderten Meßbedingungen.

Außerdem ermöglicht ein Vergleich der Standardabweichungen eine Aussage über die Genauigkeit der Zugabe durch die Pipette. Wenn die Zugabe sehr stark schwanken würde, dann müßten die Standardabweichungen der Additionsmessungen von denen der neu angesetzten Proben stark abweichen. Die Schwankungen liegen jedoch im Bereich der Ungenauigkeiten der Methode und des jeweiligen Elementes.

3.3 Säureabhängigkeit

In den Arbeitsanleitungen zur Bestimmung der einzelnen Elemente (76) wird immer darauf hingewiesen, daß die zu analysierende Probe "angesäuert" werden soll. Die Art und die Stärke der Säure haben einen Einfluß auf das Analysenergebnis. In dem nun folgenden Kapitel soll festgestellt werden, ob dadurch die Additions- methode, wie sie vorher beschrieben worden ist, in Frage gestellt ist oder ob der Säureeinfluß bei der Durchführung der Analyse mit Hilfe der Additions- methode berücksichtigt wird. Bei der Auswertung der Ergebnisse kommt es nur auf einen Vergleich der Standard- abweichungen von Meßsignal, Zugabesignal und berechnetem Ergebnis an. Der absolute Wert ist von untergeordnetem Interesse, weil keine Volumenkorrektur berücksichtigt worden ist. Daher ist die Richtigkeit der berechneten Analysenergebnisse nicht gegeben. In diesem Fall kommt es nur auf die Reproduzierbarkeit an.

Für die Säuren HCl , H_2SO_4 und HNO_3 soll der Einfluß überprüft werden. Folgende sechs Elemente werden dabei berücksichtigt: Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Cr.

3.3.1. Salzsäure

Um den Einfluß der Salzsäure zu überprüfen wurden folgende Lösungen angesetzt:

Cu : 5,0 µg/ml

Fe : 10,0 µg/ml

Mn : 5,0 µg/ml

Zn : 2,0 µg/ml

Co : 6,0 µg/ml

Cr : 6,0 µg/ml

Die 12 Proben haben folgende HCl-Konzentrationen:

Probe 1: ohne HCl

Probe 2: ohne HCl

Probe 3: ohne HCl

Probe 4: 2,4 molar, 8,5 %ig

Probe 5: 2,4 molar, 8,5 %ig

Probe 6: 2,4 molar, 8,5 %ig

Probe 7: 4,8 molar, 16,5 %ig

Probe 8: 4,8 molar, 16,5 %ig

Probe 9: 4,8 molar, 16,5 %ig

Probe 10: 7,3 molar, 23,6 %ig

Probe 11: 7,3 molar, 23,6 %ig

Probe 12: 7,3 molar, 23,6 %ig

Alle Proben wurden auf 100 ml aufgefüllt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Säureabhängigkeit HCl

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Kon- zentration ($\mu\text{g/ml}$)
<u>2,06 $\mu\text{g/ml}$</u>				
Kupfer vorgegeben	1	6,7	2,6	5,31
5,0 $\mu\text{g/ml}$	2	6,6	2,7	5,04
	3	6,7	2,7	5,12
	4	6,4	2,6	5,07
	5	6,3	2,7	4,81
	6	6,3	2,7	4,81
	7	5,8	2,5	4,78
	8	5,9	2,5	4,87
	9	5,9	2,5	4,87
	10	5,7	2,3	5,11
	11	5,7	2,3	5,11
	12	5,6	2,3	5,02
Mittelwert		6,13	2,53	5,02
Standardabw. abs.		0,4119	0,1614	0,1639
"	%	6,72	6,38	3,28
<u>4,04 $\mu\text{g/ml}$</u>				
Eisen vorgeg.				
10,0 $\mu\text{g/ml}$	1	8,1	3,2	10,22
	2	8,1	3,2	10,22
	3	8,1	3,2	10,22
	4	7,9	3,0	10,63
	5	7,9	3,0	10,63
	6	7,9	3,0	10,63

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Kon- zentration($\mu\text{g/ml}$)
	7	7,4	3,0	9,97
	8	7,5	3,0	10,10
	9	7,5	3,0	10,10
	10	7,2	2,7	10,77
	11	7,2	2,7	10,77
	12	7,2	2,7	10,77
Mittelwert		7,67	2,97	10,43
Standardabw. abs.		0,3700	0,1864	0,3056
"	%	4,82	6,27	2,93

<u>Mangan</u> vorgegeben		<u>2,15 $\mu\text{g/ml}$</u>		
5,0 $\mu\text{g/ml}$	1	10,1	4,0	5,43
	2	10,1	4,0	5,43
	3	10,1	4,0	5,43
	4	9,6	4,0	5,16
	5	9,6	4,0	5,16
	6	9,6	3,9	5,29
	7	9,1	3,6	5,43
	8	9,1	3,6	5,43
	9	9,1	3,5	5,59
	10	8,4	3,4	5,31
	11	8,4	3,3	5,39
	12	8,4	3,3	5,39
Mittelwert		9,30	3,72	5,37
Standardabw. abs.		0,6564	0,2949	0,1226
"	%	7,06	7,93	2,28

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Kon- zentration($\mu\text{g/ml}$)
---------	-------	----------------------------	----------------	---

<u>Zink</u> <u>vorgegeben</u>			<u>1,07 $\mu\text{g/ml}$</u>	
2,0 $\mu\text{g/ml}$	1	11,0	5,2	2,27
	2	11,1	5,2	2,29
	3	11,0	5,4	2,19
	4	10,6	5,0	2,27
	5	10,6	5,0	2,27
	6	10,4	5,3	2,10
	7	9,8	4,8	2,19
	8	9,8	4,9	2,15
	9	10,0	4,7	2,28
	10	9,2	4,7	2,03
	11	9,1	4,7	2,08
	12	9,1	4,8	2,19
Mittelwert		10,14	4,98	2,19
Standardabw. abs.		0,7501	0,2491	0,0917
"	%	7,39	5,00	4,18

<u>Kobalt</u> <u>vorgegeben</u>			<u>4,39 $\mu\text{g/ml}$</u>	
6,0 $\mu\text{g/ml}$	1	4,0	2,6	6,76
	2	3,9	2,7	6,34
	3	4,0	2,6	6,76
	4	3,8	2,5	6,68
	5	3,8	2,6	6,42
	6	3,8	2,6	6,42

Element	Probe	Schreiberausschlag (μm)	Zugabe (cm)	errechnete Kon- zentration ($\mu\text{g/ml}$)
	7	3,6	2,3	6,88
	8	3,6	2,4	6,59
	9	3,6	2,4	6,59
	10	3,4	2,3	6,49
	11	3,4	2,3	6,49
	12	3,3	2,4	6,04
Mittelwert		3,68	2,48	6,54
Standardabw. abs.		0,2367	0,1422	0,2257
"	%	6,43	5,73	3,45

Chrom vorgegeben			<u>4,39 $\mu\text{g/ml}$</u>	
6,0 $\mu\text{g/ml}$	1	1,8	1,2	6,59
	2	1,8	1,2	6,59
	3,	1,8	1,3	6,08
	4	1,8	1,1	7,14
	5	1,7	1,1	6,79
	6	1,7	1,1	6,79
	7	1,6	1,0	7,03
	8	1,5	1,1	5,99
	9	1,6	1,0	7,03
	10	1,4	1,0	6,15
	11	1,4	1,0	6,15
	12	1,4	1,0	6,15
Mittelwert		1,63	1,09	6,55
Standardabw. abs.		0,1658	0,0996	0,4257
"	%	10,17	9,13	6,49

Die Ergebnisse zeigen, daß der Schreiberausschlag bei zunehmender HCl - Konzentration abnimmt (5 bis 15 %). Werden die Standardabweichungen der Schreiberausschläge mit denen der errechneten Konzentration verglichen, dann erkennt man, daß die Fehler durch die Additionsmethode verkleinert werden.

3.3.2. Schwefelsäure

Es wurden folgende Lösungen angesetzt:

Cu : 5 µg/ml

Fe : 7 µg/ml

Mn : 5 µg/ml

Zn : 2 µg/ml

Co : 10 µg/ml

Cr : 16 µg/ml

Die 12 Proben haben folgende H_2SO_4 -Konzentrationen:

Probe 1: ohne H_2SO_4

Probe 2: ohne H_2SO_4

Probe 3: ohne H_2SO_4

Probe 4: 1,8 molar, 16,0 %ig

Probe 5: 1,8 molar, 16,0 %ig

Probe 6: 1,8 molar, 16,0 %ig

Probe 7: 4,6 molar, 35,6 %ig

Probe 8: 4,6 molar, 35,6 %ig

Probe 9: 4,6 molar, 35,6 %ig

Probe 10: 6,5 molar, 46,8 %ig

Probe 11: 6,5 molar, 46,8 %ig

Probe 12: 6,5 molar, 46,8 %ig

Alle Proben wurden auf 100 ml aufgefüllt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Säureabhängigkeit H_2SO_4

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration ($\mu g/ml$)
<u>Kupfer</u> <u>vorgegeben</u>			<u>2,1 $\mu g/ml$</u>	
5,0 $\mu g/ml$	1	7,3	3,2	4,80
	2	7,8	3,2	5,13
	3	7,8	3,2	5,13
	4	6,6	2,6	5,34
	5	6,6	2,6	5,34
	6	6,6	2,5	5,55
	7	4,4	1,7	5,44
	8	4,4	1,7	5,44
	9	4,4	1,7	5,44
	10	3,4	1,2	5,96
	11	3,4	1,2	5,96
	12	3,4	1,2	5,96
Mittelwert		5,51	2,16	5,45
Standardabw. abs.		1,7660	0,8060	0,3619
"	%	32,05	37,21	6,63

Element	Probe	Schreiber- ausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration (µg/ml)
<u>Eisen</u> vorgegeben 7 µg/ml			<u>4,04 µg/ml</u>	
	1	6,6	3,5	7,61
	2	7,1	3,3	8,69
	3	7,0	3,4	8,31
	4	6,8	3,0	9,15
	5	6,7	3,1	8,73
	6	6,7	3,0	9,02
	7	4,9	1,9	10,41
	8	4,8	2,0	9,69
	9	4,9	1,9	10,41
	10	3,7	1,6	9,34
	11	3,7	1,5	9,96
	12	3,7	1,5	9,96
Mittelwert		5,55	2,47	9,27
Standardabw. abs.		1,3977	0,8024	0,8588
"	%	25,18	32,48	9,26

<u>Mangan</u> vorgegeben 5,0 µg/ml			<u>2,06 µg/ml</u>	
	1	11,0	3,9	5,81
	2	11,5	4,0	5,92
	3	11,6	4,1	5,83
	4	10,4	3,5	6,12
	5	10,4	3,6	5,95
	6	10,3	3,6	5,89

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration (µg/ml)
	7	7,2	2,4	6,18
	8	7,2	2,4	6,18
	9	7,1	2,4	6,09
	10	5,5	1,8	6,30
	11	5,5	1,8	6,30
	12	5,5	1,8	6,30
Mittelwert		8,60	2,94	6,07
Standardabw. abs.		2,4779	0,9219	0,1859
"	%	28,81	31,35	3,06

<u>Zink</u> <u>vorgegeben</u> 2 µg/ml			<u>1,07 µg/ml</u>	
1	11,6		5,6	2,22
2	11,8		5,6	2,22
3	12,4		5,4	2,46
4	11,0		4,5	2,62
5	10,9		4,5	2,60
6	10,8		4,5	2,58
7	8,3		3,1	2,87
8	8,2		3,1	2,84
9	8,2		3,2	2,75
10	6,6		2,4	2,95
11	6,7		2,3	3,13
12	6,8		2,3	3,17
Mittelwert	9,44		3,87	2,70
Standardabw. abs.	2,1811		1,2877	0,3117
"	%	23,10	33,27	11,54

Element Probe Schreiberausschlag Zugabe errechnete Konzen-
(cm) (cm) tration ($\mu\text{g/ml}$)

<u>Kobalt</u> vorgegeben		<u>4,49 $\mu\text{g/ml}$</u>		
10 $\mu\text{g/ml}$	1	10,0	4,0	11,23
	2	10,6	3,7	12,87
	3	10,6	3,7	12,87
	4	9,7	3,0	14,53
	5	9,7	2,9	15,03
	6	9,7	2,9	15,03
	7	7,1	1,8	17,22
	8	7,0	2,0	15,73
	9	7,1	1,9	16,79
	10	5,4	1,5	16,17
	11	5,5	1,4	17,65
	12	5,4	1,4	17,33
Mittelwert		8,15	2,51	15,24
Standardabw. abs.		2,0956	0,9637	2,0832
"	%	25,21	38,3	13,66

<u>Chrom</u> vorgegeben		<u>4,49 $\mu\text{g/ml}$</u>		
10,0 $\mu\text{g/ml}$	1	6,0	3,0	8,98
	2	6,3	3,0	9,43
	3	6,3	3,1	9,13
	4	5,9	2,4	11,04
	5	5,9	2,4	11,04
	6	6,0	2,5	10,78

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration ($\mu\text{g/ml}$)
	7	4,0	1,6	11,23
	8	4,0	1,5	11,98
	9	4,0	1,4	12,84
	10	3,1	1,1	12,66
	11	2,9	1,3	10,02
	12	3,0	1,2	11,23
Mittelwert		4,78	2,04	10,86
Standardabw. abs.		1,3936	0,7668	1,2805
"	%	29,15	37,55	11,79

Der Einfluß der Schwefelsäure auf die Höhe des Schreiberausschlages ist bedeutend. Er verringert sich um 30 bis 50 % je nach der Konzentration der vorgegebenen Schwefelsäure. Wenn diese Säure zum Aufschließen von unbekannten Proben benutzt wird, dann müssen die Eichproben den Rest der Säure nach dem Aufschluß genau berücksichtigen. Sonst treten zusätzliche Fehler auf. Mit Hilfe der Additionsmethode lassen sich die Fehler des Säureeinflusses erheblich verringern. Der Unterschied der Standardabweichungen zwischen denen des Schreiberausschlages und der errechneten Konzentration ist 20 bis 25 %. Die meisten Analysenergebnisse zeigen eine Zunahme. Das ergibt sich aus dem Gehalt an Verunreinigungen in der Schwefelsäure.

2.3.3. Salpetersäure

Es wurden folgende Lösungen angesetzt:

Cu : 5,0 µg/ml

Fe : 7,0 µg/ml

Mn : 5,0 µg/ml

Zn : 2,0 µg/ml

Co : 10,0 µg/ml

Die 12 Proben haben folgende HNO_3 -Konzentration:

Probe 1: ohne HNO_3

Probe 2: ohne HNO_3

Probe 3: ohne HNO_3

Probe 4: 1,4 molar, 8,4 %ig

Probe 5: 1,4 molar, 8,4 %ig

Probe 6: 1,4 molar, 8,4 %ig

Probe 7: 2,8 molar, 16,3 %ig

Probe 8: 2,8 molar, 16,3 %ig

Probe 9: 2,8 molar, 16,3 %ig

Probe 10: 4,3 molar, 23,9 %ig

Probe 11: 4,3 molar, 23,9 %ig

Probe 12: 4,3 molar, 23,9 %ig

Alle Proben wurden auf 100 ml aufgefüllt. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20: Säureabhängigkeit HNO_3

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration ($\mu\text{g/ml}$)
---------	-------	----------------------------	----------------	--

<u>Kupfer</u> vorgegeben			<u>2,08 $\mu\text{g/ml}$</u>	
5,0 $\mu\text{g/ml}$	1	7,6	2,9	5,44
	2	7,6	2,8	5,71
	3	7,5	2,9	5,44
	4	7,4	3,0	5,19
	5	7,3	3,0	5,12
	6	7,3	3,1	4,96
	7	7,1	3,1	4,82
	8	7,1	3,1	4,82
	9	7,1	3,1	4,82
	10	6,9	2,7	5,38
	11	6,9	2,7	5,38
	12	6,9	2,7	5,38
Mittelwert		7,22	2,92	5,22
Standardabw. abs.		0,2632	0,1585	0,2811
"	%	3,65	5,42	5,38

<u>Eisen</u> vorgegeben			<u>4,04 $\mu\text{g/ml}$</u>	
7,0 $\mu\text{g/ml}$	1	6,2	3,2	7,82
	2	6,2	3,2	7,82
	3	6,2	3,3	7,59
	4	6,3	3,3	7,71
	5	6,3	3,3	7,71
	6	6,3	3,2	7,95

Element	Probe	Schreiber- ausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration ($\mu\text{g/ml}$)
	7	6,2	3,2	7,82
	8	6,2	3,2	7,82
	9	6,2	3,2	7,82
	10	6,1	3,0	8,21
	11	6,1	3,0	8,21
	12	6,1	3,0	8,21
Mittelwert		6,20	3,17	7,89
Standardabw. abs.		0,0738	0,1138	0,2110
"	%	1,19	3,58	2,67

<u>Mangan</u> <u>vorgegeben</u>		<u>2,06 $\mu\text{g/ml}$</u>		
5 $\mu\text{g/ml}$	1	11,0	3,7	6,12
	2	11,1	3,6	6,35
	3	11,1	3,6	6,35
	4	10,6	3,8	5,75
	5	10,6	3,8	5,75
	6	10,6	3,8	5,75
	7	10,5	3,9	5,55
	8	10,5	3,8	5,69
	9	10,4	3,9	5,49
	10	10,2	3,5	6,01
	11	10,2	3,5	6,01
	12	10,2	3,5	6,01
Mittelwert		10,58	3,70	5,90
Standardabw. abs.		0,3298	0,1537	0,2847
"	%	3,12	4,15	4,82

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration ($\mu\text{g/ml}$)
---------	-------	----------------------------	----------------	--

<u>Zink</u> vorgegeben		<u>1,08 $\mu\text{g/ml}$</u>		
2 $\mu\text{g/ml}$	1	12,0	5,1	2,53
	2	11,9	5,2	2,46
	3	11,9	5,3	2,41
	4	11,8	5,4	2,35
	5	11,8	5,3	2,39
	6	11,7	5,4	2,33
	7	11,4	5,7	2,15
	8	11,4	5,7	2,15
	9	11,4	5,7	2,15
	10	11,0	5,7	2,07
	11	11,1	5,6	2,13
	12	11,2	5,4	2,23
Mittelwert		11,55	5,45	2,28
Standardabw. abs.		0,3424	0,2151	0,1510
" %		2,96	3,94	6,62

<u>Kobalt</u> vorgegeben		<u>4,39 $\mu\text{g/ml}$</u>		
10 $\mu\text{g/ml}$	1	6,9	2,2	13,78
	2	6,9	2,1	14,44
	3	7,0	2,0	15,38
	4	6,7	2,1	14,02
	5	6,7	2,1	14,02
	6	6,6	2,2	13,18

Element	Probe	Schreiberausschlag (cm)	Zugabe (cm)	errechnete Konzen- tration ($\mu\text{g/ml}$)
	7	6,5	2,1	13,60
	8	6,5	2,0	14,28
	9	6,4	2,0	14,28
	10	6,4	2,0	14,06
	11	6,4	2,0	14,06
	12	6,3	2,1	13,18
Mittelwert		6,61	2,09	13,90
Standardabw. abs.		0,2314	0,0792	0,6810
"	%	3,50	3,79	4,89

Bei den untersuchten Elementen kann der Einfluß der Salpetersäure auf den Schreiberausschlag fast vernachlässigt werden. Bei der Berücksichtigung der Konzentration der Salpetersäure zur Erstellung einer Eichkurve kommt es auf den genauen Wert nicht an. Es ist schon ausreichend, wenn ein bestimmter Konzentrationsbereich berücksichtigt wird. Denn die Werte für höhere Säure-Konzentrationen weichen kaum von denen mit niedriger Konzentration ab. Daher ergibt sich durch die Additionsmethode kaum eine Verbesserung des Analysenergebnisses.

II. Teil: Untersuchungen von biologischem Material

1. Einleitung

Zur Beurteilung der Qualität eines biologischen Produktes ist die Kenntnis der Inhaltsstoffe von großer Bedeutung. Dazu gehören der Wassergehalt, der Anteil an Eiweiß, Fette, Kohlehydrate, Vitamine, Mineralstoffe und Spurenelemente. Besonders bei der Zusammenstellung von Futterplänen für Tiere oder bei der Aufstellung von Speiseplänen für Menschen sind die metallischen Inhaltsstoffe von Wichtigkeit.

Alle bisherigen Analysenergebnisse sind in Futtermitteltabellen (72) (73) (79) oder in anderen wissenschaftlichen Tabellen (80) (81) (82) (83) zusammengefaßt. Beim Vergleich der einzelnen Werte aus verschiedenen Quellen kann man feststellen, daß im Gehalt der Inhaltsstoffe der biologischen Produkte große Schwankungen auftreten. Das liegt einerseits bei Pflanzen am Einfluß von Sorte, Klima, Bodenbeschaffenheit und Reifegrad. Andererseits beeinflussen die analytischen Bedingungen die Untersuchungsergebnisse. Meistens wird für jedes Element eine andere Bestimmungsmethode angewendet.

Bei der Untersuchung der metallischen Inhaltsstoffe in biologischem Material kommen folgende Analysenmethoden in Frage:

- 1) Photometrie
- 2) Atomabsorptionsspektroskopie
- 3) Atomfluoreszenzspektroskopie

- 4) Elektrochemische Methoden
- 5) Emissionsspektralanalyse
- 6) Flammenphotometrie
- 7) Röntgenspektroskopie
- 8) Massenspektrometrie
- 9) Aktivierungsanalyse

Für die breite Anwendung kommen aber nur 1) bis 7) in Betracht.

Die Ergebnisse der Tabellen, aus denen die Vergleichswerte entnommen wurden, sind vorwiegend mit den Methoden 1) bis 6) erzielt worden. Jedoch ist nie angegeben worden, welches Element mit welcher Methode analysiert worden ist. Eigentlich lassen sich nur die Ergebnisse vergleichen, bei denen die methodischen Bedingungen bekannt sind.

Der Vorteil der nun aufgeführten Untersuchungsergebnisse liegt darin, daß alle Werte mit Hilfe einer einzigen Methode erzielt worden sind. Sie sind unmittelbar vergleichbar. In Stichproben wurden einige Werte mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie überprüft.

Während der Untersuchungen bestand ein guter Kontakt zum Versuchsgut Rauisch-Holzhausen des Fachbereichs Angewandte Biologie der Universität Gießen. Von hier konnte ein großer Teil der Proben zur Verfügung gestellt werden. Die untersuchten Pflanzen stammen aus biologischem Anbau. Daher kann bei den Untersuchungsergebnissen ein reiner Anreicherungsseffekt durch ein-

seitige mineralische Düngung ausgeschlossen werden.

Das biologische Material stammt aus den Jahren 1972

bis 1974. Es handelt sich um Erbsen, Radieschen, Spinat,

Mangold, Kartoffeln, Rote Beete, Mohrrübe, Weizen,

Roggen, Hafer und Gerste.

2. Pflanzen von einem Standort

Die in diesem Kapitel analysierten Proben sind aus-

schließlich den laufenden Versuchen des Gutes in

Rauischholzhausen entnommen worden. Sie stammen also

alle von einem Standort. Die Ergebnisse werden mit bis-

her gesammelten Werten der "DLG-Futterwerttabellen" und

den "Wissenschaftlichen Tabellen Ciba-Geigy" (Abkürzung

Ciba-Geigy) verglichen.

Folgende Analysenergebnisse wurden erhalten:

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenm.)		

Erbsen "Peluschke" (pisum sativum ssp. arvense)

Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	7,7	59	12	39	0,71	13,7	1,3
Standardabw. abs.	0,38	1,74	0,41	0,22	0,07	0,45	0,03
"	%	4,9	2,9	3,4	10,0	3,3	2,3

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 130/31

Zahl der Proben	24	27	9	19	80	77	70
Mittelwert	7,5	64	17	24	0,9	11	1,3
Standardabw. abs.	1,1	28	2	7	0,3	1	0,2
"	%	14,7	43,8	11,8	29,2	33,3	9,1

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Vergleichswerte Ciba-Geigy S. 499

8	60	20	-	0,73	8,8	1,2
---	----	----	---	------	-----	-----

Radieschen "Cherry Bell", Knolle (*Raphanus sativus* ssp. *radikula*)

Zahl der Proben	12	12	12	12	12	12	12	
Mittelwert	3,2	63	12	79	4,9	26	1,4	
Standardabw. abs.	1,3	9,9	1,1	11,4	0,48	2,8	0,08	
"	%	40,9	15,7	9,2	14,4	9,8	10,8	5,7

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 114/115

Zahl der Proben	1	5	1	1	5	7	5
Mittelwert	3,7	173	22	18	5,7	45	2,3
Standardabw. abs.	-	-	-	-	-	9	-
"	%	-	-	-	-	20,0	-

Vergleichswerte Ciba-Geigy S. 500

20	158	7,9	--	4,8	41,3	2,4
----	-----	-----	----	-----	------	-----

Spinat "Matador" (*spinacia oleracea*)

21 Proben aus drei Kulturen

Zahl der Proben	21	21	21	21	21	21	21	
Mittelwert	11,4	435	88	139	7,8	66	11,8	
Standardabw. abs.	1,46	202	36	35	1,2	19	5,7	
"	%	12,8	46,4	40,9	25,2	15,4	28,8	48,3

Die 21 Spinat-Proben stammen von drei verschiedenen Versuchen, die auf dem Gut an unterschiedlichen Orten durchgeführt wurden. Daher erfolgt eine Aufteilung entsprechend den Anbauorten.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Spinat Probe 1 bis 6

Mittelwert	10,7	663	108	155	8,22	73,4	12,9
Standardabw. abs.	0,7	128	17	19	0,8	6,1	1,3
" %	6,5	19,3	15,7	12,3	9,7	8,3	10,1

Probe 7 bis 12

Mittelwert	10,2	501	129	174	7,17	37,8	18,9
Standardabw. abs.	0,9	81	17	20	0,96	6,3	3,0
" %	8,8	16,2	13,3	11,5	13,4	16,6	15,9

Probe 13 bis 21

Mittelwert	12,7	238	59	105	8,0	80,5	5,71
Standardabw. abs.	1,0	51	11	12	1,4	5,0	1,49
" %	7,9	21,4	18,6	11,4	17,5	6,2	26,1

An den Ergebnissen erkennt man, daß die Werte für die relative Standardabweichung kleiner geworden sind. Das verdeutlicht die Schwankungen noch besser, die in diesem Fall von den Unterschieden der Anbauorte herrühren.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)			(g/kg Trockenmasse)			

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 40/41

Zahl der Proben	6	-	7	3	130	130	24
Mittelwert	9,7	-	104	53	14,5	72	5,0
Standardabw. abs.	1,6	-	46	14	4,2	15	1,1
" %	16,5	-	44,2	26,4	28,9	20,8	22,0

Vergleichswerte Ciba-Geigy S. 502

21	333	88	-	11,4	71,2	6,7
----	-----	----	---	------	------	-----

Mangold (Beta vulgaris var. cicla)

Zahl der Proben	6	6	6	6	6	6	6
Mittelwert	17,8	212	182	203	9,5	44,4	4,49
Standardabw. abs.	1,3	15	89	31	1,7	2,3	0,57
" %	7,3	7,1	48,9	15,3	17,9	5,2	12,7

Vergleichswerte Ciba-Geigy S. 500

11,9	293	32,6	-	11,9	59,8	7,1
------	-----	------	---	------	------	-----

Kartoffel "Grata" (Solanum tuberosum) Knolle geschält

Zahl der Proben	51	51	51	51	-	-	51
Mittelwert	5,4	24,5	6,7	14	-	-	1,18
Standardabw. abs.	1,0	4,1	0,9	1,9	-	-	0,19
" %	18,5	16,7	13,4	13,6	-	-	16,1

Zahl der Proben	20	20	20	20	20	20	20
Mittelwert	5,9	31	7,4	21	0,25	39,6	1,5
Standardabw. abs.	0,6	4,1	1,2	1,7	0,03	2,4	0,17
" "	10,2	13,2	16,2	8,1	12,0	6,1	11,3

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 116/117

Knolle frisch

Zahl der Proben	127	99	519	16	613	523	257
Mittelwert	5,4	45	7	24	0,4	22	1,4
Standardabw. abs.	1,7	21	2	6	0,4	5	0,5
" %	31,5	47,0	29,0	25,0	100,0	23,0	36,0

Knolle geschält

Zahl der Proben	-	1	20	-	22	20	-
Mittelwert	-	117	7	-	0,3	23	-
Standardabw. abs.	-	-	-	-	0,1	-	-
" %	-	-	-	-	33,0	-	-

Vergleichswerte Giba-Geigy S. 499

7,9	39	8,4	-	0,69	20	1,3
-----	----	-----	---	------	----	-----

Rote Beete (Beta vulgaris var. conditiva)

Blätter

Zahl der Proben	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert	11,4	152	195	20	22	20	11,2
Standardabw. abs.	0,3	11	22	1,6	2,8	3,6	0,9
" %	2,6	7,2	11,3	8,0	12,7	18,0	8,0

Vergleichswerte Ciba-Geigy S. 501

9,8	362	142	-	13,1	62	7,8
-----	-----	-----	---	------	----	-----

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Rübe

Zahl der Proben	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert	9,4	69	41	18	0,91	15,8	1,79
Standardabw. abs.	0,7	10,8	6,5	1,3	0,1	1,4	0,23
" %	7,4	15,7	15,9	7,2	10,9	8,7	12,8

Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	9,1	41	51	59	1,81	33	2,5
Standardabw. abs.	1,6	5,9	4,9	8	0,3	3,8	0,4
" %	17,6	14,4	9,6	13,6	16,6	11,5	16,0

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 114/115

Zahl der Proben	-	17	-	-	14	13	11
Mittelwert	-	128	-	-	2,5	33	1,9
Standardabw. abs.	-	56	-	-	0,3	2	-
" %	-	43,0	-	-	12,0	6,0	-

Vergleichswerte Ciba Geigy S. 501

14,9	55	74	-	1,97	24	1,81
------	----	----	---	------	----	------

Mohrrübe (*Daucus carota* ssp. *sativus*)

Kraut

Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	6,9	404	76	24	14	30	2,5
Standardabw. abs.	0,46	72	5	0,9	0,8	0,8	0,1
" %	6,7	17,8	6,6	3,8	5,7	2,7	4,0

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 36/37

Zahl der Proben	4	1	4	4	7	17	1
Mittelwert	8,2	182	127	65	22	32	3,9
Standardabw. abs.	0,7	-	60	16	7,6	17	-
" %	8,5	-	47	24,6	35,0	53,0	-

Wurzel

Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	3,4	28	10,4	22	2,67	19,3	1,19
Standardabw. abs.	0,8	4	0,9	2	0,3	3,2	0,09
" %	23,5	14,3	8,7	9,1	11,2	16,6	7,6

Zahl der Proben	21	21	21	21	21	21	21
Mittelwert	4,5	35	9,3	17	3,12	26,9	1,54
Standardabw. abs.	0,9	4,9	1,4	2,4	0,3	6,8	0,2
" %	20,0	14,4	15,1	14,1	9,6	25,3	13,0

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 114/115

Zahl der Proben	31	54	40	8	92	97	80
Mittelwert	6,3	60	23	33	4,4	28	1,9
Standardabw. abs.	2,7	41	17	3	1,4	9	0,3
" %	42,8	68,3	73,9	9,1	31,8	32,1	15,8

Vergleichswerte Ciba-Geigy S. 499

7,0	61	5-22	-	3,24	27	1,84
-----	----	------	---	------	----	------

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Roggen "Schmitt" Körner natürlich getrocknet (Secale cereale)

Anbau 1971

Zahl der Proben	13	13	13	13	13	13	13
Mittelwert	6,3	35	20	40	0,49	6,47	1,33
Standardabw. abs.	0,68	3,2	2,1	4,2	0,03	0,51	0,07
" %	10,8	9,1	10,5	10,5	6,1	7,9	5,3

Anbau 1972

Zahl der Proben	12	12	12	12	12	12	12
Mittelwert	4,8	32	23	37	0,38	4,65	1,2
Standardabw. abs.	0,63	2,9	1,7	2,3	0,03	0,3	0,06
" %	13,1	9,1	7,4	6,2	7,9	6,5	5,0

Roggen "Carstens"

Anbau 1971

Zahl der Proben	13	13	13	13	13	13	13
Mittelwert	5,8	34	21	38	0,45	5,19	1,22
Standardabw. abs.	0,56	3,3	1,9	5,4	0,05	0,54	0,048
" %	9,7	9,7	9,0	14,2	11,1	10,4	3,9

Anbau 1972

Zahl der Proben	12	12	12	12	12	12	12
Mittelwert	5,3	39	26	44	0,43	4,64	1,17
Standardabw. abs.	0,5	2,8	2,1	4,1	0,06	0,25	0,06
" %	9,4	7,2	8,1	9,4	13,9	5,4	5,1

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Vergleichswerte DLG-Futterwerttabellen S. 128/129

Zahl der Proben	23	7	28	22	106	83	64
Mittelwert	5,6	52	53	34	0,9	6	1,4
Standardabw. abs.	1,0	14	32	6	0,4	1	0,4
" %	17,9	26,9	60,4	17,6	44,4	16,7	28,6

Weizen (*Triticum aestivum*)

Weizenstroh

Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	2,4	58	13	9,8	2,14	11,6	0,79
Standardabw. abs.	0,31	8,8	0,9	0,4	0,14		0,04
" %	12,9	15,2	6,9	4,7	6,5		5,1

Vergleichswerte DLG Futterwerttabellen S.106/7

Zahl der Proben	12	21	12	12	84	67	45
Mittelwert	7,9	292	64	39	3,1	10	1,0
Standardabw. abs.	4,6	161	16	17	1,2	4	0,4
" %	58,2	55,3	25,0	46,3	38,7	40,0	40,0

Weizenkorn gemahlen

Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	4,6	46	31	28	0,34	5,89	1,39
Standardabw. abs.	0,13	2,5	3,2	1,0	0,01	0,09	0,02
" %	2,8	5,4	10,3	3,6	3,9	1,5	1,4

Elemente	Cu (mg/kg Trockenmasse)	Fe	Mn	Zn	Ca (g/kg Trockenmasse)	K	Mg
<u>Vergleichswerte</u> DLG-Futterwerttabellen S. 128/9							
Zahl der Proben	186	98	362	190	161	137	90
Mittelwert	7,0	45	35	65	0,7	5	1,3
Standardabw. abs.	2,7	14	10	63	0,4	1	0,3
" %	38,5	31,1	28,6	96,9	57,0	20,0	23,0

Beim Vergleich der gefundenen Werte mit denen aus den "Wissenschaftlichen Tabellen" und den DLG-Futterwerttabellen kann man erkennen, daß alle drei Quellen zum Teil starke Abweichungen untereinander zeigen. Die Gründe liegen in den unterschiedlichen Analysenmethoden und in den verschiedenen Herkünften. Denn die allgemeinen Tabellen fassen alle Werte zusammen, ohne daß dazu besondere Erläuterungen gegeben werden. Doch auch innerhalb der eigenen Untersuchungsergebnisse können starke Schwankungen auftreten. Das sieht man gut an den Werten für Spinat. Je nach Bodenverhältnissen schwanken die Gehalte z.B. für Eisen und Magnesium um fast 50 %.

3. Pflanzen von verschiedenen Standorten und Jahren

Alle bisher untersuchten Proben stammen von einem Standort. Die Schwankungen der Inhaltsstoffe sind nicht vom Anbauort abhängig.

In den weiteren Untersuchungen soll festgestellt werden, welchen Einfluß der unterschiedliche Standort, verschiedene Anbaujahre und Pflanzensorten auf den Gehalt an metallischen Inhaltsstoffen haben. Weizen, Roggen und Hafer wurden dazu ausgewählt. Die Proben stammen von landwirtschaftlichen Betrieben aus allen Teilen der Bundesrepublik Deutschland (Tabelle 21).

Tabelle 21: Anzahl der Getreideproben der Jahrgänge 1973 und 1974 aus verschiedenen Postleitzahlbezirken

Postleitzahlbezirk	2	3	4	5	6	7	8	+ Ges.
(Zahl der Proben)								
Weizen 1973	-	3	3	5	23	49	8	13 104
1974	5	9	5	-	5	41	5	1 71
Roggen 1973	2	2	3	2	7	5	7	4 31
1974	5	4	6	-	3	8	4	- 30
Hafer 1973	-	1	1	1	2	6	5	1 16
1974	4	1	1	-	1	3	1	- 11

+ Herkunft unbekannt

Das gesamte Getreide ist nur mit Hilfe von biologischen Maßnahmen angebaut worden. Jegliche Anwendung von Kunstdünger oder Pflanzengiften ist unterblieben.

Die Probenahme erfolgte so: Mit Hilfe einer Briefdruck-
sache wurden 100 landwirtschaftliche Betriebe angeschrie-
ben mit der Bitte um Übersendung von Getreideproben aus den
letzten zwei Ernten 1973 und 1974. Die Rücksendung wurde
so vorbereitet, daß das Getreide nur noch abgefüllt werden
mußte und ein beigegefüllter Fragebogen auszufüllen war. Er
enthielt Fragen nach der Getreideart, Getreidesorte,
Düngung, Bodenart, Erntejahr und Vorfrucht. Die Auswertung
der Ergebnisse erfolgt also nach den Angaben der Anbauer
nach folgenden Gesichtspunkten: Mittelwert der bestimmten
Metalle für alle Proben, dann Unterscheidung nach Winter-
und Sommergetreide, Auswertung nach Bodenarten und Ge-
treidesorten.

Zuerst wurden alle Proben des Jahres 1973 ausgewertet. Aus
dem Gehalt jeder einzelnen Probe wird der Mittelwert und
die relative und die absolute Standardabweichung für alle
Proben berechnet.

3.1. Weizen 1973

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		
<u>Gesamt</u>							
Zahl der Proben	104	104	104	104	104	104	104
Mittelwert	4,7	34	34	32	0,34	4,38	1,35
Standardabw. abs.	0,8	4,7	5,2	4,6	0,068	0,46	0,12
"	%	17,0	13,8	15,3	20,0	10,5	8,9

Alle Proben werden in Sommer- und Wintergetreide aufgeteilt und ausgewertet.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Winterweizen

Zahl der Proben	81	81	81	81	81	81	81
Mittelwert	4,6	34	34	31	0,34	4,35	1,32
Standardabw. abs.	0,7	4,6	5,6	4,7	0,06	0,48	0,10
" %	15,2	13,5	16,5	15,2	17,6	11,0	7,6

Sommerweizen

Zahl der Proben	23	23	23	23	23	23	23
Mittelwert	5,3	34	34	33	0,36	4,54	1,44
Standardabw. abs.	0,9	5,2	3,9	3,9	0,054	0,37	0,15
" %	17,0	15,3	11,5	11,8	15,0	8,1	10,4

Aus der Gegenüberstellung von Sommer- und Winterweizen sieht man, daß keine signifikanten Unterschiede bestehen.

Wie stark der Einfluß der Bodenart auf den Gehalt an Mineralstoffen ist, soll durch die folgende Auswertung festgestellt werden.

Auswertung der Weizenuntersuchung nach Bodenarten

Lehmboden

Zahl der Proben	39	39	39	39	39	39	39
Mittelwert	4,6	35	35	30	0,36	4,26	1,36
Standardabw. abs.	0,7	5,1	4,8	4,0	0,05	0,47	0,1
" %	15,2	14,6	13,7	13,3	13,9	11,0	7,4

Elemente	Cu (mg/kg Trockenmasse)	Fe	Mn	Zn	Ca (g/kg Trockenmasse)	K	Mg
----------	----------------------------	----	----	----	---------------------------	---	----

Ton-Lehm

Zahl der Proben	6	6	6	6	6	6	6
Mittelwert	4,7	34	33	33	0,36	4,54	1,46
Standardabw. abs.	1,4	6,4	7,9	6,8	0,09	0,54	0,26
" %	29,8	18,8	23,8	20,6	25,0	11,9	17,8

Lehm-Sand

Zahl der Proben	13	13	13	13	13	13	13
Mittelwert	4,9	33	34	32	0,36	4,67	1,32
Standardabw. abs.	0,7	4,7	7,3	6,3	0,07	0,48	0,09
" %	14,3	14,2	21,5	19,7	19,4	10,3	6,8

Löss

Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	4,9	34	35	34	0,33	4,35	1,41
Standardabw. abs.	0,9	4,0	4,8	3,7	0,04	0,44	0,15
" %	18,4	11,8	13,7	10,9	12,1	10,1	10,6

Ton

Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	4,9	36	34	32	0,31	4,39	1,36
Standardabw. abs.	0,7	4,2	6,1	3,7	0,06	0,23	0,06
" %	14,3	11,7	17,9	11,6	19,4	5,2	4,4

Kalk

Zahl der Proben	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert	4,7	31	34	33	0,33	4,23	1,37
Standardabw. abs.	0,8	5,3	5,1	3,9	0,08	0,39	0,07
" %	17,0	17,1	15,0	11,8	24,2	9,2	5,1

An den obigen Zahlen erkennt man, daß die Bodenarten praktisch keine Inhaltsstoffunterschiede bewirken. Auch die Weizensorten könnten einen Einfluß auf den Mineralstoffgehalt des Getreides haben. Daher erfolgt die Auswertung nun nach den einzelnen Getreidesorten.

Auswertung der Weizenuntersuchung nach Getreidesorten

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

"Diplomat"

Zahl der Proben	19	19	19	19	19	19	19
Mittelwert	4,2	35	38	31	0,30	4,06	1,36
Standardabw. abs.	0,45	4,8	4,8	4,3	0,06	0,58	0,07
" %	10,7	13,7	12,6	13,9	20,0	14,3	5,1

"Jubilar"

Zahl der Proben	22	22	22	22	22	22	22
Mittelwert	4,7	32	32	31	0,36	4,49	1,33
Standardabw. abs.	0,66	4,0	4,1	4,1	0,06	0,49	0,09
" %	14,0	12,5	12,8	13,2	16,7	10,9	6,8

"Adler"

Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	4,9	32	33	33	0,40	3,85	1,44
Standardabw. abs.	1,24	5,8	5,7	4,9	0,07	1,6	0,24
" %	25,3	18,1	17,3	14,8	17,5	41,8	16,7

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)
<u>"Kolibri "</u>							
Zahl der Proben	15	15	15	15	15	15	15
Mittelwert	4,2	32	34	32	0,37	4,55	1,24
Standardabw. abs.	0,45	2,1	9,9	7,8	0,04	0,35	0,08
" %	10,7	6,6	29,1	24,4	10,8	7,7	6,5
<u>"Florian"</u>							
Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	4,7	38	36	37	0,32	4,14	1,35
Standardabw. abs.	0,52	5,9	5,3	6,1	0,05	0,38	0,08
" %	11,1	15,5	14,7	16,5	15,6	9,2	5,9
<u>"Festo"</u>							
Zahl der Proben	4	4	4	4	4	4	4
Mittelwert	4,6	31	25	31	0,31	4,62	1,2
Standardabw. abs.	0,61	5,25	3,30	3,9	0,06	0,11	0,09
" %	13,3	16,9	13,2	12,6	19,4	2,4	7,5
<u>"Progress"</u>							
Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	4,8	33	34	33	0,31	4,31	1,46
Standardabw. abs.	0,17	2,9	3,9	3,4	0,03	0,31	0,10
" %	3,5	8,8	11,5	10,3	9,7	7,2	6,8

Die verschiedenen Getreidesorten haben ebenfalls keinen signifikanten Einfluß auf den Gehalt an Mineralstoffen und Spurenelementen.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Jahre 1973

wurden Weizenproben aus dem Jahre 1974 untersucht.

Zuerst werden die Gehalte der Inhaltsstoffe für alle

Proben aufgeführt.

3.2. Weizen 1974

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Gesamt

Zahl der Proben	71	71	71	71	71	71	71
Mittelwert	4,3	28	31	30	0,39	4,29	1,17
Standardabw. abs.	0,80	4,7	4,9	5,4	0,06	0,47	0,11
" %	18,6	16,8	15,8	18,0	15,4	11,0	9,4

Es folgt die Differenzierung nach Sommer- und Wintergetreide.

Sommerweizen

Zahl der Proben	17	17	17	17	17	17	17
Mittelwert	4,8	28	32	34	0,43	4,37	1,22
Standardabw. abs.	0,66	4,9	5,1	6,8	0,05	0,57	0,10
" %	13,8	16,9	15,9	20,0	11,6	13,0	8,2

Winterweizen

Zahl der Proben	54	54	54	54	54	54	54
Mittelwert	4,1	28	30	29	0,37	4,26	1,14
Standardabw. abs.	0,72	4,7	4,8	4,3	0,06	0,44	0,09
" %	17,6	16,8	16,0	14,8	16,2	10,3	7,9

Wie schon bei den Werten für 1973 festgestellt besteht kein deutlicher Unterschied zwischen Winter- und Sommergetreide.

Die Auswertung des Weizens aus dem Jahre 1974 nach den Bodenarten ergab die folgenden Werte:

Auswertung nach Bodenarten

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		
<u>Lehm-Ton</u>							
Zahl der Proben	23	23	23	23	23	23	23
Mittelwert	4,3	28	29	30	0,38	4,27	1,18
Standardabw. abs.	0,60	3,4	5,2	4,2	0,06	0,47	0,09
" %	13,9	12,1	17,9	14,0	15,8	11,0	7,6
<u>Lehm</u>							
Zahl der Proben	26	26	26	26	26	26	26
Mittelwert	4,2	27	31	29	0,40	4,22	1,19
Standardabw. abs.	0,84	3,4	3,7	3,9	0,06	0,40	0,08
" %	20,0	12,6	11,9	13,4	15,0	9,5	6,7
<u>Lehm-Sand</u>							
Zahl der Proben	9	9	9	9	9	9	9
Mittelwert	4,4	30	33	34	0,38	4,61	1,09
Standardabw. abs.	1,06	4,4	6,2	9,2	0,08	0,61	0,14
" %	24,1	14,7	18,8	27,1	20,5	13,2	12,8

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Kalk

Zahl der Proben	4	4	4	4	4	4	4
Mittelwert	4,1	27	34	28	0,42	3,88	1,15
Standardabw. abs.	0,22	2,4	1,1	3,7	0,02	0,25	0,08
"	%	5,4	8,9	3,2	13,2	4,8	6,4
						7,0	

Ebenfalls bei den Proben des Jahres 1974 zeigt die Bodenart keinen Einfluß auf die Inhaltsstoffe des Getreides.

Die Aufteilung der Weizenproben nach Getreidesorten ergab folgende Werte:

Auswertung nach Getreidesorten

"Flgrian"

Zahl der Proben	9	9	9	9	9	9	9
Mittelwert	4,0	27	35	30	0,43	4,18	1,14
Standardabw. abs.	0,43	3,0	2,0	4,8	0,02	0,37	0,06
"	%	10,8	11,1	5,7	16,0	4,7	8,9
						5,3	

"Adler"

Zahl der Proben	6	6	6	6	6	6	6
Mittelwert	4,6	26	30	31	0,45	4,15	1,27
Standardabw. abs.	0,69	3,0	7,7	3,9	0,05	0,56	0,08
"	%	15,0	11,5	25,7	12,6	11,1	13,5
						6,3	

"Festo"

Zahl der Proben	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert	3,7	29	26	28	0,28	4,23	1,06
Standardabw. abs.	-	-	-	-	-	-	-

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)

"Kranich"

Zahl der Proben	3	3	3	3	3	3	3
Mittelwert	4,2	28	23	29	0,30	4,24	1,11
Standardabw. abs.	-	-	-	-	-	-	-

"Jubilar"

Zahl der Proben	15	15	15	15	15	15	15
Mittelwert	4,3	27	30	29	0,39	4,37	1,16
Standardabw. abs.	0,45	2,1	3,3	3,2	0,05	0,51	0,05
" %	10,4	7,8	11,0	11,0	12,8	11,7	4,3

"Progress"

Zahl der Proben	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert	4,4	27	29	26	0,32	4,36	1,14
Standardabw. abs.	-	-	-	-	-	-	-

"Diplomat"

Zahl der Proben	7	7	7	7	7	7	7
Mittelwert	3,3	28	33	27	0,33	4,25	1,21
Standardabw. abs.	0,61	2,1	6,7	5,0	0,06	0,55	0,04
" %	18,5	7,5	20,3	18,5	18,2	12,9	3,3

"Carribo"

Zahl der Proben	3	3	3	3	3	3	3
Mittelwert	3,9	26	30	28	0,38	4,18	0,94
Standardabw. abs.	-	-	-	-	-	-	-

Elemente	Cu (mg/kg Trockenmasse)	Fe	Mn	Zn	Ca (g/kg Trockenmasse)	K	Mg
" Kolibri "							
Zahl der Proben	6	6	6	6	6	6	6
Mittelwert	5,0	33	33	33	0,42	4,43	1,21
Standardabw. abs.	0,65	5,5	2,2	5,8	0,06	0,57	0,08
"	‰ 13,0	16,7	6,7	17,6	14,3	12,9	6,6

Auch die Getreidesorte zeigt keinen signifikanten Einfluß auf den Gehalt an metallischen Inhaltsstoffen.

Die Ergebnisse der Weizenuntersuchungen aus den Jahren 1973 und 1974 werden nun mit den Analysenwerten aus der Literatur verglichen.

In einer russischen Arbeit (84) beträgt der Gehalt in Weizenkörnern unterschiedlicher Sorten:

Fe: 63-81 mg/kg, Mn: 30-69 mg/kg, Zn: 37-79 mg/kg

In dreizehn untersuchten Weizensorten aus süd-ukrainischen Anbaugebieten (85) wurde ein Gehalt von 42 - 52 mg/kg Mangan gefunden. Eine Beziehung zwischen dem Gehalt an Mn und der Glasigkeit bzw Kornhärte wurde nicht gefunden.

Bei 3 Winterweizensorten des tschechoslowakischen Sortiments von mehreren Standorten des mittelböhmi-schen Bezirkes (86) wurde der Cu-, Fe-, Mn- und Zn-Gehalt mittels atomabsorptionsspektroskopischer Methode ermittelt. Zwischen den untersuchten Sorten

wurden statistisch signifikante Unterschiede festgestellt. Durchschnittliche Gehalte an einzelnen Elementen: Cu: 7,1 mg/kg, Fe: 38,1 mg/kg, Mn: 35,1 mg/kg, Zn: 47,7 mg/kg.

Zwei Weizensorten von 6 geographisch auseinanderliegenden und bodenmäßig unterschiedlichen Standorten in der UdSSR (87) wurden hinsichtlich Asche und ihrer Gehalte an Spurenelementen (Cu, Mn, Al, Mo, Co, Fe) untersucht. Obwohl die Asche der untersuchten Sorten nur wenig variierte, zeigten sich im Gehalt der Spurenelemente in Abhängigkeit von der Sorte und noch mehr vom Standort größere Unterschiede.

Unter Produktionsbedingungen wurde der Gehalt an Cu in Weizen und Mehl über längere Zeit hinweg untersucht (88). Weizenkorn enthält 6,1 mg/kg. Nach der Vermahlung findet man im Auszugsmehl 2,7 mg/kg Cu.

Photometrische Messungen an Weizensorten verschiedener Herkunft der UdSSR aus den Jahren 1963 bis 1968 haben im Durchschnitt (20 Proben) folgende Werte: 21 mg/kg Zn.

Die Werte schwanken in Abhängigkeit vom Anbauort zwischen 11 und 29 mg/kg. Signifikante Unterschiede zwischen Sommer- und Winterweizen konnten nicht ermittelt werden.

Klima und Boden üben einen bemerkenswerten Einfluß auf die Höhe des Gehaltes an Spurenelementen aus.

Mittelwerte aus 4 verschiedenen Weizensorten, die an zwei Orten in USA (89) mit 8 Düngervarianten angebaut

worden sind, ergaben: (mg/kg Trockenmasse)

Ca: 0,20, K: 4,3, Mg: 1,2

In der Dokumentationsstelle der Universität Hohenheim sind alle die Analysenergebnisse zusammengefaßt, die in Deutschland veröffentlicht worden sind oder die aus den Untersuchungen der eigenen Institute stammen. Von Zeit zu Zeit erscheinen die gesammelten Ergebnisse in den DLG-Futterwerttabellen und geben den letzten Stand der Sammlung an. Bei den einzelnen Werten handelt es sich um Analysen, die mit den unterschiedlichsten Methoden durchgeführt worden sind.

Das Gesamtergebnis meiner Weizenuntersuchungen wird nun mit den Werten aus den DLG-Futterwerttabellen verglichen.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Gesamtergebnis

Weizen aus verschiedenen Anbauorten 1973 und 1974:

Zahl der Proben	175	175	175	175	175	175	175	
Mittelwert	4,5	32	33	31	0,36	4,34	1,28	
Standardabw. abs.	0,80	4,7	5,1	4,9	0,065	0,46	0,12	
"	%	17,8	14,7	15,5	15,8	18,1	10,6	9,4

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Im Vergleich dazu die Ergebnisse der DLG-Futterwerttabellen:
S. 128/9

Winterweizen

Zahl der Proben	186	98	362	190	161	137	90
Mittelwert	7,0	45	35	65	0,7	5	1,3
Standardabw. abs.	2,7	14	10	63	0,4	1	0,3
" %	38,6	31,1	28,6	96,9	57,1	20,0	23,1

Sommerweizen

Zahl der Proben	-	-	-	-	6	6	6
Mittelwert	-	-	-	-	0,7	5	1,2
Standardabw. abs.	-	-	-	-	0,2	-	0,1
" %	-	-	-	-	28,6	-	8,3

Vergleich der Werte für Weizen 1973/1974

Innerhalb eines Jahrganges lassen sich keine signifikanten Unterschiede nach Sommer- und Wintergetreide feststellen. Auch bei der Auswertung nach Bodenarten und Weizensorten ist das der Fall. Werden jedoch die Proben aus den beiden Jahren 1973 und 1974 verglichen, so ist es anders.

Die Metallspurengehalte des Weizens aus dem Jahre 1974 liegen zum Teil unter denen des Jahres 1973. Der Wert für Eisen beträgt 1974 28,8 mg/kg, 1973 34,3 mg/kg und für Calcium 1974 0,39g/kg, 1973 0,34 g/kg. Auch nach der Aufteilung in Sommer- und Winterweizen ist der verminderte Gehalt der Inhaltsstoffe festzustellen.

Vergleicht man die relativen Standardabweichungen der von mir vorgelegten Untersuchungsergebnisse mit denen der DLG-Futterwerttabellen, so lassen sich erhebliche Unterschiede erkennen. Die eigenen Untersuchungen schwanken zwischen 10 und 15 %, die Ergebnisse der DLG-Futterwerttabellen von 5 bis 96 %. Der Grund für solche Unterschiede liegt in der Verschiedenartigkeit der Probenzusammensetzung. Die DLG-Futterwerttabellen enthalten die Werte der normalen Untersuchungen und die Ergebnisse der wissenschaftlichen Versuchsarbeit der Universität Hohenheim. Gerade in diesem Fall handelt es sich nicht um gewöhnliche Anbaubedingungen, sondern z.B. um Düngeversuche mit Mengen an Dünger, die im normalen Anbau nie gegeben werden können. Auch der Bodenzustand eines Versuchslandes unterscheidet sich von einem Ackerboden. Außerdem zeigen die analytischen Untersuchungsbedingungen keine Einheitlichkeit an. Diese beiden Aspekte haben einen starken Einfluß auf den Gehalt an Inhaltsstoffen oder bewirken die großen Schwankungen.

Meine Proben stammen zwar von ganz Deutschland. Jedoch von der Seite des Anbaues gesehen zeigen sie eine Einheitlichkeit an. Das gesamte Getreide ist biologisch angebaut worden. Außerdem ist nur eine analytische Methode bei der Getreideuntersuchung verwendet worden. Daraus ergeben sich die geringeren Standardabweichungen im Vergleich zu den Literaturwerten.

Will man die Qualität der Zahlen aufgrund von Quantitäten beurteilen, so reicht es nicht aus, wenn die Gehalte der Inhaltsstoffe nur als absolute Zahlen hingenommen werden. Zu einer umfangreichen Beurteilung ist es notwendig, daß die Anbaumaßnahmen mit zur Urteilsgrundlage herangezogen werden.

Auch ein anderer Aspekt ist bei der Beurteilung der Unterschiede zwischen den gefundenen Werten und den Tabellenwerten zu berücksichtigen (90): Genaue Angaben über den Spurenelementgehalt von Nahrungsmitteln können nur aufgrund von chemischen Analysen, nicht aber nach Tabellenwerten gemacht werden, denn durch die heute verwendeten Düngemethoden ist eine ständige Abnahme des Gehaltes an einzelnen Elementen zu erwarten. (Magnesium (91), Zink (92)).

3.3 Roggen 1973

Nach den gleichen Gesichtspunkten wie beim Weizen folgen die Ergebnisse der Roggen-Analysen aus dem Jahre 1973.

31 Proben wurden auf 7 Metalle untersucht.

Elemente	Cu (mg/kg Trockenmasse)	Fe	Mn	Zn	Ca (g/kg Trockenmasse)	K	Mg
Zahl der Proben	31	31	31	31	31	31	31
Mittelwert	4,3	31	28	32	0,44	4,59	1,08
Standardabw. abs.	0,50	4,1	6,4	6,0	0,05	0,27	0,08
" %	11,6	13,2	22,8	18,8	11,4	5,9	7,4

Die Auswertung der Ergebnisse nach Bodenarten soll zeigen, ob die Herkunft des Getreides einen Einfluß auf den Gehalt an Inhaltsstoffen hat.

Auswertung nach Bodenarten

Kalk

Zahl der Proben	4	4	4	4	4	4	4
Mittelwert	4,2	26	21	30	0,42	4,65	1,14
Standardabw. abs.	0,45	1,7	1,9	2,9	0,03	0,16	0,09
" %	10,7	6,5	9,0	9,7	7,1	3,4	7,9

Lehm

Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	4,4	31	23	30	0,49	4,55	1,06
Standardabw. abs.	0,35	1,9	3,6	4,3	0,07	0,26	0,05
" %	8,0	6,1	15,7	14,3	14,3	5,7	4,7

Lehm-Sand

Zahl der Proben	14	14	14	14	14	14	14
Mittelwert	4,3	31	27	32	0,43	4,54	1,06
Standardabw. abs.	0,45	3,2	7,9	7,0	0,05	0,32	0,08
" %	10,5	10,3	29,3	21,9	11,6	7,0	7,5

Zwischen den einzelnen Bodenarten treten keine signifikanten Unterschiede auf.

3.4. Roggen 1974

Elemente	Cu (mg/kg Trockenmasse)	Fe	Mn	Zn	Ca (g/kg Trockenmasse)	K	Mg
Zahl der Proben	30	30	30	30	30	30	30
Mittelwert	4,5	30	23	32	0,43	4,94	0,97
Standardabw. abs.	0,68	4,5	6,4	6,7	0,07	0,32	0,07
" %	15,1	15,0	27,8	20,9	16,3	6,5	7,2

Auch die Roggenproben aus dem Jahre 1974 sollen nach Bodenarten ausgewertet werden.

Auswertung der Roggenuntersuchung nach Bodenarten

Lehm

Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	4,2	27	21	28	0,41	4,80	0,98
Standardabw. abs.	0,40	4,5	1,2	3,3	0,02	0,10	0,05
" %	9,5	16,7	5,7	11,8	4,9	2,1	5,1

Lehm-Ton

Zahl der Proben	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert	4,5	31	19	30	0,46	4,88	0,95
Standardabw. abs.	0,80	5,6	2,9	5,8	0,06	0,19	0,04
" %	17,8	18,1	15,3	19,3	13,4	3,9	4,2

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Lehm-Sand

Zahl der Proben	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert	4,8	32	26	36	0,40	5,06	0,95
Standardabw. abs.	0,70	3,0	9,1	7,1	0,06	0,33	0,04
" %	14,4	9,3	35,0	19,7	15,0	6,5	4,2

Sand

Zahl der Proben	4	4	4	4	4	4	4
Mittelwert	4,3	31	24	35	0,39	4,73	0,96
Standardabw. abs.	0,60	4,9	7,8	9,4	0,054	0,51	0,04
" %	14,0	15,8	32,5	26,9	13,8	10,8	4,2

Der Roggen aus dem Jahre 1974 zeigt keine signifikanten Unterschiede bei der Aufgliederung nach den einzelnen Bodenarten.

Auch der Vergleich der Werte aus den Jahren 1973 und 1974 ergibt keine deutlich unterscheidbaren Analysenergebnisse.

Die Werte aus den eigenen Untersuchungen werden nun mit den in den einzelnen Tabellen und sonstigen Literaturstellen zu findenden verglichen.

In einer russischen Doktorarbeit ergaben sich für Roggen zweier Sorten und Anbauggebiete folgende Gehalte: (mg/kg)

(93) Cu: 3,3 - 4,5; Fe: 60,9 - 72,0; Mn: 36,0 - 39,0.

Der Gehalt an Spurenelementen im Roggenkorn schwankt je nach Anbauort in Rußland (94) in folgenden Grenzen: (mg/kg)

Fe: 35 - 82; Cu: 2 - 4,5; Mn: 22 - 66.

Die Werte in den DLG-Futterwerttabellen werden mit dem Gesamtergebnis aller Roggen-Untersuchungen aus den Jahren 1973 und 1974 verglichen.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Roggen 1973/74

Zahl der Proben	61	61	61	61	61	61	61
Mittelwert	4,4	31	25	32	0,43	4,76	1,03
Standardabw. abs.	0,60	4,3	6,4	6,4	0,057	0,29	0,07
" %	13,6	13,9	25,6	20,0	13,3	6,1	6,8

DLG-Futterwerttabellen

Zahl der Proben	23	7	28	22	106	83	64
Mittelwert	5,6	52	53	34	0,9	6	1,4
Standardabw. abs.	1,0	14	32	6	0,4	1	0,4
" %	17,9	26,9	60,4	17,6	44,4	16,7	28,6

Beim Vergleich der Zahlen, besonders der Standardabweichungen, erkennt man, daß die Schwankungen der DLG-Futterwerttabellen zum Teil wesentlich höher sind als bei den eigenen Untersuchungen. Nur da, wo die Mittelwerte gut übereinstimmen, wie z.B. bei Zink, sind die relativen Standardabweichungen ungefähr gleich.

Im übrigen liegt auch der Unterschied zwischen meinen Werten und den Tabellenwerten wie beim Weizen in der Einheitlichkeit der Vorbehandlung.

3.5. Hafer 1973/1974

Die Haferproben aus den Jahren 1973 und 1974 ergaben folgende Analysenwerte:

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Hafer 1973

Zahl der Proben	16	16	16	16	16	16	16
Mittelwert	3,8	33	38	28	0,81	4,67	1,13
Standardabw.abs.	0,70	4,2	6,8	3,9	0,10	0,47	0,06
" %	18,4	12,7	17,9	13,9	12,3	10,1	5,3

Hafer 1974

Zahl der Proben	11	11	11	11	11	11	11
Mittelwert	3,9	35	36	27	1,07	5,24	1,08
Standardabw. abs.	0,50	6,0	5,0	3,6	0,23	0,54	0,06
" %	12,8	17,1	13,9	13,3	21,4	10,3	5,6

Die Aufschlüsselung des Hafers nach Bodenarten und Sorten unterblieb wegen der geringen Zahl der Proben.

Stellt man den Werten des Jahres 1973 die des Jahres 1974 gegenüber, so unterscheidet sich nur der Gehalt an Kalium. Alle anderen Zahlenpaare zeigen keine deutlichen Unterschiede.

Vergleicht man nun die Untersuchungsergebnisse mit anderen Werten aus der Literatur, so ergeben sich folgende Gegenüberstellungen:

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen fand Pflugmacher (95) bei Hafer von verschiedenen Standorten und Sorten keine sehr

großen Mineralstoffschwankungen.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Untersuchungen Pflugmacher(95)

Zahl der Proben					15	15	15
Mittelwert					1,09	1,81	3,59
Standardabw. abs.					0,17	0,19	0,29
"	%				15,5	10,4	8,0

Die Ergebnisse der Gesamtauswertung für Hafer der Jahre 1973 und 1974 werden mit den DLG-Futterwerttabellen verglichen.

Hafer 1973/74

Zahl der Proben	27	27	27	27	27	27	27
Mittelwert	3,8	34	38	28	0,92	4,90	1,11
Standardabw. abs.	0,60	5,0	6,1	3,8	0,163	0,38	0,06
"	%	15,8	14,7	16,1	13,6	17,7	7,8
						5,4	

DLG-Futterwerttabellen S.128/9

Zahl der Proben	219	34	281	217	540	333	424
Mittelwert	4,7	65	48	36	1,2	5	1,4
Standardabw. abs.	0,5	30	13	4	0,4	1	0,9
"	%	10,6	46,1	27,1	11,1	33,3	20,0
						64,3	

Auch hier sind die Standardabweichungen der DLG-Futterwerttabellen wesentlich höher als die der eigenen Untersuchungen.

3.6. Nacktgerste 1974

Es standen außerdem 5 Proben Nacktgerste von verschiedenen Standorten zur Untersuchung zur Verfügung.

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		
Zahl der Proben	5	5	5	5	5	5	5
Mittelwert	6,2	36	14	32	0,39	5,03	1,13
Standardabw. abs.	0,20	6,2	2,3	1,3	0,023	0,21	0,09
" %	3,2	17,2	16,4	4,0	5,9	4,2	8,0

In der Literatur waren keine Vergleichswerte zu finden.

III. Teil: Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat die Anwendung der Atomabsorptionsspektroskopie zur Bestimmung der Elemente Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Calcium, Kalium und Magnesium in biologischem Probenmaterial zum Thema. Nun treten in der AAS eine Anzahl von Störungsparametern auf, die unter dem Begriff "Interferenzen" zusammengefaßt werden. Es ist notwendig, die Meßbedingungen zunächst an synthetischen Proben zu studieren. Diese vorbereitenden Untersuchungen werden im ersten Teil der Arbeit beschrieben. Ein erheblicher Teil der Interferenzen rührt von der wechselnden Zusammensetzung der Probenmatrix her. Da davon auszugehen ist, daß das biologische Material selbst und der Aufschluß zu verschiedenen Matrices führen, wurde von vornherein als Bestimmungsmethode die Additions-methode eingesetzt. Die Anwendbarkeit der Additions-methode setzt einen linearen Eichkurvenverlauf voraus. Deshalb mußte zunächst für jedes Element der Linearitätsbereich für die Flammenanregung ermittelt werden. Dazu wurden für einige der bestimmten Elemente 8 bis 11 im Meßbereich der Methode liegende Konzentrationen angesetzt und die Messung bei jeder Konzentration zehnmal wiederholt. Aus den 10 Werten wurde der Mittelwert gebildet und dessen absolute und relative Standardabweichung berechnet. Da besonders die rechnerische Auswertung von Meßwerten zur quantitativen Elementbestimmung erleichtert wird, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen Menge und Meßgröße besteht, wurden mit den so erhaltenen Werten

Regressions- und Korrelationsrechnungen zur Ermittlung des linearen Bereiches der Eichkurven durchgeführt.

Auch der Gütekoeffizient konnte für den jeweiligen Eichkurvenbereich angegeben werden. Diese Werte sind nämlich zur Beurteilung einer Noch-Linearität besser geeignet als die Korrelationskoeffizienten. Denn bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten werden lediglich die absoluten Abweichungen der y-Werte vom idealen Verlauf berücksichtigt. Sind sie über den gesamten Eichkurvenbereich etwa gleich groß, so erhält man zwar eine gute Korrelation, aber trotzdem große prozentuale Fehler bei kleinen y-Werten. Die kleinen Werte würden nur dann nicht unterbewertet, wenn die Absolutfehler mit der Meßgröße steigen würden.

Die Eichkurven wurden außerdem durch eine algebraische Funktion n-ten Grades beschrieben. Mit Hilfe eines FORTRAN-Programmes konnten die einzelnen Koeffizienten bis zum Polynom 7. Grades berechnet werden. Ein Vergleich der Meßwerte mit den berechneten Werten der einzelnen Polynome ergab dasjenige Polynom, durch das die Eichkurve mit hinreichender Genauigkeit angepaßt ist.

Neben dem Eichkurvenverfahren findet die Additionsmethode in der Atomabsorptionsspektroskopie eine sehr verbreitete Anwendung. Die bisherige Methode konnte so verbessert werden, daß nun mehrere Elemente hintereinander in einer Probe bestimmt werden können. Folgendes Verfahren kam dabei zur Anwendung: Eine zu bestimmende Probe mit mehreren

Elementen im linearen Konzentrationsbereich wird auf 110 ml aufgefüllt. Das erste Element wird zweimal gemessen. Über die zwei Schreiberausschläge wird gemittelt. Das für diese Messungen verbrauchte Volumen wird an einem von 100 bis 110 ml graduierten Meßkolben abgelesen. Nun wird mit Hilfe einer 50 oder 100 μ l Eppendorf-Pipette eine bekannte Menge (50 bis 100 μ g) des zu bestimmenden Elementes hinzugegeben und erneut zweimal gemessen. Die Zugabe kann wiederholt werden. Die Gesamtkonzentration darf den linearen Bereich jedoch nicht überschreiten. Das verbrauchte Volumen wird jeweils abgelesen. Damit ist die Bestimmung des ersten Elementes abgeschlossen. Für die Bestimmung weiterer Elemente geht man vom Restvolumen aus und fügt nach jeder Messung bekannte Mengen hinzu.

Verfolgt man die Volumenabnahme während einer längeren Meßserie, so ergibt sich dafür ein Durchschnittswert mit einem Fehler von ± 10 %. Bei einem Ausgangsvolumen von 100 ml entspricht dies einem Fehler von 0,1 % durch Schwankungen bei der Restvolumenkorrektur. Außerdem ist der durch die jeweilige Zugabe verursachte Verdünnungseffekt zu berücksichtigen. Bei einer Zugabe von 0,1 ml pro Element bei einem Ausgangsvolumen von 100 ml entspricht das einem Verdünnungsfaktor von 0,1 %.

Zur weiteren statistischen Sicherung der Additionsmethode nach dem von mir entwickelten Verfahren wurden Additionsmessungen mit sonst üblichen Messungen verglichen. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede, sondern nur Schwankungen innerhalb des Bereichs der Ungenauigkeiten

der Methode und des jeweiligen Elementes.

Die eingangs erwähnten Interferenzen können durch die Art und Konzentration der beim Aufschluß verwendeten Säuren bedingt sein. Deshalb war zu untersuchen, ob durch die Additionsmethode der Säureeinfluß eliminiert werden kann. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure haben zwar einen unterschiedlichen Einfluß auf das Meßsignal; die Analyseergebnisse, die mit Hilfe der Additionsmethode erzielt worden sind, werden dadurch aber nicht beeinträchtigt.

Die Probenvorbereitung konnte ebenfalls verbessert werden. Bei der Untersuchung von biologischem Material auf Spurenelemente ist gerade während der Vorbereitung der Analysen die Gefahr der Kontamination sehr groß. Das Zerkleinerungsverfahren kann einen Einfluß auf den Gehalt an Kupfer, Eisen, Mangan oder Zink haben. Daher wurde das Aufschlußverfahren so eingerichtet, daß das Zerkleinern der Getreideproben unterbleiben konnte. In einem 2 : 1-Gemisch von Salpetersäure und Perchlorsäure wurden die Proben über einen bestimmten Zeitraum zum Aufweichen stehen gelassen und dann auf einer Wärmeplatte kurz zum Sieden erhitzt. Innerhalb von wenigen Minuten ergab sich eine klare und fast farblose Lösung, die nach entsprechender Verdünnung analysiert werden konnte.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Anwendung der von mir verbesserten Additionsmethode auf die Untersuchung von biologischem Material von einem und von mehreren Standorten und Jahren. Durch den Kontakt mit dem Fachbereich Angewandte Biologie der Universität Gießen

standen eine Reihe von Pflanzenproben der Jahre 1972 bis 1974 aus den biologischen Versuchen des Versuchsgutes in Rauischholzhausen zur Verfügung. In folgenden Pflanzen wurden die Elemente Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Calcium, Kalium und Magnesium bestimmt: Erbsen, Spinat, Radieschen, Mangold, Kartoffel, Rote Beete, Mohrrübe, Roggen und Weizen. Der Vorteil der Untersuchungen liegt darin, daß alle Werte mit Hilfe einer einzigen analytischen Methode erzielt werden konnten. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit den "Wissenschaftlichen Tabellen" Ciba-Geigy und den DLG-Futterwerttabellen verglichen.

Weizen, Roggen, Hafer und Nacktgerste stammen dagegen von verschiedenen Standorten innerhalb der Bundesrepublik Deutschland. Sie wurden den Ernten der Jahre 1973 und 1974 entnommen und auf sieben metallische Inhaltsstoffe untersucht. Die Gemeinsamkeit aller Proben besteht darin, daß sie mit biologischen Maßnahmen angebaut worden sind, also ohne Verwendung von chemischem Kunstdünger. 175 Proben Weizen, 61 Proben Roggen, 27 Proben Hafer und 5 Proben Nacktgerste konnten untersucht werden. Die Auswertung der Analysenergebnisse erfolgte nach dem Gehalt aller Proben, dann nach der Unterscheidung in Winter- und Sommergetreide. Anschließend wurden die einzelnen Proben nach Bodenarten und Sorten aufgegliedert und dann die Werte der einzelnen Jahre miteinander verglichen. Innerhalb eines Jahres lassen sich keine signifikanten Unterschiede nach Sommer- und Wintergetreide feststellen. Auch bei der Auswertung nach Bodenarten und Weizensorten war das der

Fall. Erst bei dem Vergleich der Proben aus den Jahren 1973 und 1974 ergaben sich bei einzelnen Elementen Unterschiede.

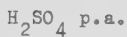
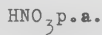
Vergleicht man die relativen Standardabweichungen der von mir vorgelegten Untersuchungsergebnisse mit denen der DLG-Futterwerttabellen, so treten hier signifikante Unterschiede auf. Die eigenen Untersuchungen schwanken zwischen 10 und 15 %, die Ergebnisse der DLG-Futterwerttabellen von 5 bis 96 %. Der Grund für solche Unterschiede liegt in der Verschiedenartigkeit der Probenzusammensetzung. Die DLG-Futterwerttabellen enthalten die Werte der deutschen Literatur und die Ergebnisse der wissenschaftlichen Versucharbeit der Universität Hohenheim. Gerade in diesem Fall handelt es sich nicht um übliche Anbaubedingungen, sondern z.B. um Düngeversuche mit Mengen an Dünger, die im normalen Anbau nie gegeben werden können. Auch der Bodenzustand eines Versuchslandes unterscheidet sich oft von einem normalen Ackerboden. Außerdem können verschiedene analytische Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Diese beiden Aspekte haben einen starken Einfluß auf die mitgeteilten Werte von Inhaltsstoffen und bewirken die großen Schwankungen. Die Proben der vorliegenden Arbeit stammen zwar aus ganz Deutschland. Jedoch von der Seite des Anbaues gesehen zeigen sie eine Einheitlichkeit an. Das gesamte Getreide ist biologisch angebaut. Außerdem ist nur eine analytische Methode bei der Untersuchung verwendet worden. Daraus ergeben sich die geringeren Standardabweichungen im Vergleich zu den Literaturwerten.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse zeigen, daß die Bestimmung von Metallen in biologischem Material auch im Spurenbereich mit Hilfe der AAS hinreichend reproduzierbar durchzuführen ist. Außerdem konnte durch die Anwendung der von mir verbesserten Additionsmethode ein erheblicher Zeitgewinn erzielt werden.

Die aus der großen Zahl der Proben gewonnenen Daten selbst liefern einen Beitrag zur Dokumentation der Metallgehalte in bestimmten Nutzpflanzen. Sie werden der Dokumentationsstelle der Universität Hohenheim, zu der während der Untersuchungen ein guter Kontakt bestand, zugänglich gemacht und dort in die DLG-Futterwerttabellen "Mineralstoffgehalte in Futtermitteln" eingearbeitet.

2. Chemikalien und Lösungen

Zum Aufschluß der Proben wurden folgende Chemikalien verwendet:



Chemikalien für die Eichung:

Fixanale für die Atomabsorption Riedel-de Haen

0,1 g Ca enthalten als Calciumchlorid

0,1 g Cr " " Kaliumchromat

0,1 g Fe " " Ammoniumeisen(III)-sulfat

0,1 g K " " Kaliumchlorid

0,1 g Co " " Kobaltchlorid

0,1 g Cu " " Kupferchlorid

0,1 g Mg " " Magnesiumchlorid

0,1 g Mn " " Manganchlorid

0,1 g Zn " " Zinkchlorid

3. Zerkleinern von biologischem Material

Um biologisches Material aufzuschließen, kann es oft von Vorteil sein, die Proben vorher zu zerkleinern. Dieser Vorgang erhöht sehr stark die Geschwindigkeit des Aufschlusses, weil durch das Zerkleinern eine wesentlich größere Oberfläche erzeugt wird. Auch die Durchmischung ist besser. Das kann dann besonders wichtig sein, wenn es sich um große Proben handelt, z.B. Rote Beete, Futterrüben oder Möhren. Hier muß in jedem Fall eine Zerkleinerung vorgenommen werden, um einen repräsentativen Probenquerschnitt zu erreichen.

Eine Zerkleinerung wird am einfachsten durch das Zerschneiden in kleine Würfel erreicht. Das hat keinen kontaminierenden Einfluß auf den Gehalt der Inhaltsstoffe. Werden dagegen Mühlen verwendet, dann können sehr leicht Kontaminationen eintreten. Gerade bei der Untersuchung von Spurenelementen muß der Einfluß der Mühle auf den Gehalt der Elemente berücksichtigt werden. Das geht aus folgender Untersuchung (96) hervor: Beim Zerkleinern von Getreide fand man, daß dessen Fe-Gehalt je nach der verwendeten Mühle von 35 mg auf 61 mg oder sogar auf 125 mg pro kg Probenmaterial anstieg.

In einer anderen umfangreichen Untersuchung der verschiedenen Zerkleinerungsmethoden konnte gezeigt werden, daß dabei beträchtliche Verunreinigungen durch ein oder mehrere Elemente auftreten (97). Aus dieser Arbeit soll

das Ergebnis für Fe angeführt werden:

Tabelle 21: Fe-Gehalt von Haferkörnern bei verschiedenen Zerkleinerungsmethoden.

Zerkleinerungsart	Fe (mg/kg)
unzerkleinert	24,9
Porzellanschale mit Pistill	24,9
Wiley-Mühle	38,2
Hammer-Mühle	43,3
Kugelmühle mit Kiesel- steinkugeln	35,0
Kugelmühle mit Porzellan- kugeln	159,5
Kugelmühle mit Mulitt- kugeln	365,0

Die Werte der Tabelle zeigen, daß nur bei der schonenden Zerkleinerung von Hand in einer Porzellanschale mit Pistill keine Verunreinigung eintritt. Auch bei gleichmäßigen Zerkleinerungsbedingungen ist das Ausmaß an Verunreinigungen nicht reproduzierbar. Daher ist es nicht möglich, einen Blindwert zu berücksichtigen (98). Auch die Verunreinigung durch die vorher in der Mühle zerkleinerte Probe kann einen Einfluß auf das Analysenergebnis haben.

Bei der Spurenanalyse von biologischem Material ist es daher am besten, wenn möglichst unzerkleinertes oder nur mit der Hand zerschnittenes Material Verwendung findet.

4. Vorbereitung des biologischen Materials

Erbsen: Die Samen wurden ohne Hülsen ein bis zwei Tage bei 70° getrocknet und dann in einem Mörser zerkleinert.

Radieschen: Die frisch geernteten Knollen wurden gewaschen, in kleine Würfel zerteilt und bei 70° einen Tag getrocknet.

Spinat: Gleich große Blätter wurden gut gewaschen und einen Tag bei 70° getrocknet.

Mangold: Gleich große Blätter wurden gut gewaschen und einen Tag bei 70° getrocknet.

Kartoffel: Zehn Knollen von ca. 30 g wurden gewaschen und geschält. Dann wurde der Pflanzenkörper in kleine Würfel zerteilt und zwei Tage bei 70° getrocknet.

Rote Beete: Blätter: wie Spinat

Rübe: 5 gleich große Rüben wurden gewaschen, in kleine Würfel zerschnitten und zwei Tage bei 70° getrocknet.

Möhre: Blätter: wie Spinat

Wurzel: 10 gleich große Wurzeln wurden gewaschen, in kleine Würfel zerteilt und zwei Tage bei 70° getrocknet.

Getreide: Weizen, Roggen, Hafer und Gerste: Ausgedroschene Körner wurden an der Luft getrocknet.

Weizenstroh: Das Stroh wurde an der Luft getrocknet und im Mörser zerkleinert.

5. Aufschlußverfahren

Es wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, das biologische Material aufzuschließen:

- a) nasse Veraschung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (99)
- b) nasse Veraschung mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (100)
- c) nasse Veraschung mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (101)(102)(103)
(104)

Die Methode a) eignet sich besonders gut zur nassen Veraschung von großen Mengen biologischen Ausgangsmaterials wie Fleisch, Fisch, Mehl, Tierkadaver, Urin usw. Dieser Aufschluß ist dann notwendig, wenn die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes sehr gering ist und dadurch angereichert werden soll. Der Nachteil besteht darin, daß das Eisen nicht mit bestimmt werden kann, worauf jedoch bei essentiellen Spurenelementen nicht verzichtet werden kann. Mit folgender Arbeitsvorschrift wurde die Veraschung versucht:

10 g unzerkleinertes Probenmaterial werden mit 50 ml H_2O_2 (30%, p.a.) versetzt und mit HNO_3 auf pH 2 eingestellt. Man erwärmt mit einer Heizplatte langsam auf 80 bis 90° und läßt 0,5 bis 1,0 ml 0,1m FeSO_4 -Lösung langsam an der Wand des Becherglases einlaufen. (Schutzbrille!) Sofort setzt eine heftige Reaktion ein. Den hochsteigenden Schaum zerschlägt man mit einem Glasstab. Etwa 5 Minuten nach der Katalysatorzugabe wird das Reaktionsgemisch mit voller

Heizleistung unter starker Reaktion möglichst rasch eingedampft. Die heftige Reaktion ist anzustreben, damit gegen Ende des Aufschlusses möglichst alles H_2O_2 zerstört ist. Diese Methode hat den Nachteil, daß nach dem Aufschluß ein Rückstand verbleibt, wenn es sich bei dem Ausgangsmaterial um stark getrocknetes biologisches Material handelt. Bei Pflanzen ist das oft der Fall.

Die meisten organischen Materialien (Nahrungsmittel, biologisches Material, medizinische Präparate, Farbstoffe) können mit der Methode b) verascht werden. Jedoch in Anwesenheit großer Mengen Erdalkalimetalle ist dieser Aufschluß weniger geeignet.

Arbeitsvorschrift: 5 g unzerkleinertes Probenmaterial versetzt man mit 10 ml HNO_3 . Nach der ersten Reaktion erhitzt man allmählich, bis die Reaktion nachläßt, kühlt ab, versetzt in kleinen Anteilen mit 10 ml H_2SO_4 ($d=1,84$) und erhitzt, bis die Flüssigkeit sich merklich dunkel zu färben beginnt. Dann fügt man wiederholt 1 bis 2 ml HNO_3 ($d=1,42$) hinzu und erhitzt, bis in der Lösung nach 5 bis 10 Minuten keine dunkle Färbung mehr auftritt. Dann wird wiederholt mit etwas Wasser verdünnt und zum Rauchen erhitzt.

Sowohl wegen der Bestimmung der Erdalkalimetalle als auch wegen des größeren Arbeitsaufwandes bei Serienuntersuchungen wurde dieser Aufschluß nicht mehr weiter beachtet.

Sollen Elemente bestimmt werden, die nur in geringen Konzentrationen vorliegen, so wird der nassen Veraschung mit Hilfe von Salpetersäure unter Zusatz von Perchlorsäure, also der Methode c), der Vorzug gegeben. (105) Sie läßt sich am einfachsten handhaben und eignet sich zur Veraschung von Eiweiß und Kohlehydraten, jedoch nicht für Fett-Proben. Die Methode ist rasch und leicht kontrollierbar. Ihr besonderer Vorteil besteht darin, daß kaum zerkleinertes biologisches Material gut aufgeschlossen werden kann. Dazu läßt man die Proben zum Aufweichen über Nacht stehen. Als beste Vorschrift ergab sich:

1 bis 7 g gut getrocknetes und wenig zerkleinertes biologisches Material werden mit 10 bis 30 ml HNO_3 p.a. und 5 bis 15 ml HClO_4 p.a. in einem 200 ml Becherglas hohe Form bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Die Reihenfolge der Säurezugabe ist unbedingt einzuhalten. Am folgenden Morgen werden die Bechergläser auf einer Wärmeplatte kurz zum Sieden erhitzt. Innerhalb von wenigen Minuten je nach Probenmaterial ergibt sich eine klare und fast farblose Lösung. Durch die Einwirkung der Säure über Nacht kann man sich ein Zerkleinern der Proben mit Hilfe einer Mühle ersparen und so unnötige Verunreinigungen vermeiden. Durch Blindproben kann der Einfluß der Aufschlußgefäße und der verwendeten Säuren berücksichtigt werden. Anschließend wird die noch warme Säurelösung mit bidest. Wasser verdünnt und abfiltriert. Man wäscht das Filter mit bidest. Wasser nach, bis ein Volumen von ca. 100 ml erreicht

ist. Am besten filtriert man in Meßkolben von 100 ml.

Diese Methode eignet sich auch besonders gut zum nassen Veraschen von ungemahlenden Getreideproben. Dazu verlängert man die Einweichzeit um 1 bis 2 Tage. Auch andere, besonders fest gewordene Proben lassen sich gut aufschließen, wenn man die Einweichzeit auf die Probenhärte einstellt. Für Serienuntersuchungen ist die Dauer der Aufschlußzeit durch Vorversuche festzustellen.

6. Meßergebnisse

6.1. Eichkurven (cm Schreiberausschlag) (I. Teil Kap. 1, S. 10)

Kupfer:

Konzentration ($\mu\text{g/ml}$)

0,5	1,0	2,0	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	100,0
0,35	0,70	1,37	3,52	4,92	6,47	9,40	12,35	18,15	25,40	33,50
0,34	0,70	1,38	3,48	4,95	6,47	9,45	12,35	18,85	25,40	33,50
0,35	0,70	1,38	3,48	4,97	6,50	9,45	12,50	18,85	25,50	33,60
0,34	0,70	1,38	3,48	4,95	6,50	9,45	12,40	17,90	25,60	33,50
0,34	0,70	1,38	3,45	5,00	6,55	9,50	12,40	17,80	25,5	33,50
0,35	0,70	1,40	3,45	4,95	6,50	9,60	12,40	17,85	25,60	33,50
0,35	0,70	1,40	3,45	4,95	6,55	9,55	12,40	17,80	25,70	33,50
0,34	0,69	1,40	3,45	4,97	6,50	9,60	12,50	17,90	25,60	33,60
0,35	0,70	1,40	3,45	4,97	6,55	9,50	12,45	17,90	25,70	33,60
0,35	0,70	1,41	3,48	5,00	6,60	9,50	12,50	17,80	25,80	33,60

Chrom:

0,48	0,77	1,52	4,15	4,85	6,20	8,70	11,00	15,30	22,40	37,80
0,48	0,80	1,55	4,15	4,80	6,25	8,80	10,90	15,40	22,70	38,20
0,50	0,78	1,52	4,15	4,82	6,30	8,80	11,00	15,20	22,80	38,20
0,48	0,80	1,55	4,15	4,80	6,30	8,80	11,10	15,10	23,10	37,40
0,50	0,83	1,52	4,12	4,88	6,25	8,80	11,10	15,20	23,20	37,40
0,38	0,80	1,55	4,20	4,90	6,30	8,80	11,00	15,20	23,20	38,00
0,39	0,83	1,50	4,15	4,95	6,25	8,75	11,10	15,40	22,60	38,00
0,39	0,78	1,55	4,18	4,82	6,30	8,70	11,00	15,40	22,70	38,50
0,35	0,78	1,60	4,25	4,85	6,25	8,70	10,90	15,50	22,90	38,70
0,38	0,78	1,57	4,25	4,85	6,20	8,60	10,90	15,50	23,00	38,40

Eisen:

Konzentration ($\mu\text{g/ml}$) (Schreiberausschlag cm)

<u>0,5</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>	<u>5,0</u>	<u>7,5</u>	<u>10,0</u>	<u>15,0</u>	<u>20,0</u>	<u>30,0</u>	<u>50,0</u>	<u>100,0</u>
0,30	0,68	1,45	3,35	5,10	6,90	9,50	12,00	15,00	22,40	31,60
0,30	0,65	1,35	3,30	5,10	6,90	9,60	12,40	14,90	22,40	31,60
0,30	0,65	1,40	3,35	5,10	6,85	9,60	12,30	15,00	22,40	31,60
0,27	0,65	1,45	3,35	5,15	6,85	9,30	12,20	15,00	22,40	31,40
0,28	0,67	1,45	3,30	5,10	6,80	9,50	12,40	14,90	22,20	31,40
0,30	0,65	1,40	3,30	5,10	6,85	9,60	12,50	14,90	22,20	31,40
0,30	0,65	1,45	3,35	5,10	6,80	9,40	12,60	14,80	22,20	31,40
0,27	0,62	1,40	3,40	5,15	6,95	9,70	12,40	14,60	22,20	31,20
0,28	0,62	1,40	3,40	5,15	6,90	9,60	12,40	14,70	22,20	31,00
0,25	0,65	1,40	3,45	5,15	6,80	9,20	12,30	14,60	22,20	31,00

Mangan:

<u>0,1</u>	<u>0,2</u>	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>	<u>5,0</u>	<u>10,0</u>	<u>20,0</u>	<u>50,0</u>	<u>100,0</u>
0,18	0,35	1,00	2,00	4,50	9,70	18,10	31,00	48,80	54,80
0,15	0,36	1,00	1,98	4,10	9,70	17,80	31,20	48,80	55,20
0,15	0,40	1,00	1,98	4,10	9,85	18,40	31,20	48,60	55,00
0,15	0,39	1,00	1,95	4,10	9,75	18,40	31,00	48,80	54,80
0,13	0,40	1,05	1,95	4,15	9,70	18,35	30,80	48,40	54,80
0,20	0,40	0,98	1,95	4,05	9,70	18,20	30,90	48,40	55,00
0,15	0,38	1,00	1,95	4,10	9,75	18,80	31,40	48,40	54,80
0,15	0,40	1,05	1,98	4,05	9,80	18,00	30,80	48,00	54,80
0,18	0,40	0,95	1,98	4,00	9,70	18,10	30,60	48,40	54,60
0,13	0,40	0,95	1,95	4,10	9,60	18,10	30,40	48,20	54,40

Kobalt:

<u>0,5</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>	<u>5,0</u>	<u>7,5</u>	<u>10,0</u>	<u>15,0</u>	<u>20,0</u>	<u>30,0</u>	<u>50,0</u>	<u>100,0</u>
0,28	0,60	1,30	3,40	4,82	6,10	8,35	10,40	15,50	20,00	23,20
0,30	0,65	1,35	3,35	4,80	6,10	8,40	10,40	15,40	20,20	23,40
0,26	0,65	1,35	3,30	4,75	6,10	8,40	10,35	15,50	20,00	23,40
0,25	0,60	1,35	3,40	4,85	6,15	8,40	10,35	15,35	20,20	23,20
0,30	0,60	1,32	3,30	4,86	6,10	8,50	10,30	15,60	20,00	23,40
0,31	0,68	1,27	3,30	4,82	6,05	8,40	10,30	15,60	20,20	23,40
0,30	0,60	1,25	3,40	4,82	6,10	8,40	10,30	15,50	20,00	23,20
0,28	0,62	1,30	3,30	4,85	6,10	8,35	10,20	15,40	20,00	23,40
0,28	0,60	1,25	3,25	4,75	6,05	8,40	10,20	15,50	20,00	23,20
0,30	0,60	1,35	3,30	4,70	6,10	8,40	10,30	15,50	20,20	23,40

Magnesium: Konzentration (µg/ml) (Schreiberausschlag cm)

<u>0,1</u>	<u>0,2</u>	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>	<u>5,0</u>	<u>10,0</u>	<u>20,0</u>
1,27	2,60	7,35	15,20	27,40	48,80	58,00	60,80
1,30	2,60	7,35	15,00	27,60	49,00	58,00	61,00
1,35	2,58	7,20	15,10	27,20	48,60	57,80	60,80
1,30	2,55	7,20	15,00	26,80	49,20	58,00	60,80
1,30	2,62	7,15	14,60	27,60	49,20	57,80	61,00
1,30	2,58	7,20	15,00	27,20	49,20	57,80	60,60
1,30	2,60	7,15	15,00	27,40	49,20	57,60	60,60
1,30	2,60	7,25	15,00	26,80	48,80	58,00	60,80
1,30	2,60	7,20	14,80	27,00	48,80	57,80	60,80
1,30	2,55	7,30	15,00	26,80	49,00	58,00	60,80

6.2. Vergleich der vereinfachten Additionsmethode mit dem Eichkurvenverfahren (Kap. 3.2. S. 39)

Mangan: (Schreiberausschlag in cm)

	Differenz		Differenz		Differenz	
1,0 $\mu\text{g/ml}$	2,0 $\mu\text{g/ml}$	3,0 $\mu\text{g/ml}$	4,0 $\mu\text{g/ml}$	5,0 $\mu\text{g/ml}$	6,0 $\mu\text{g/ml}$	7,0 $\mu\text{g/ml}$
5,8	5,5	11,3	6,0	17,3	5,7	23,0
5,9	5,4	11,3	6,0	17,3	5,5	22,8
5,8	5,6	11,4	6,0	17,4	5,8	23,2
5,8	5,5	11,3	6,1	17,4	5,4	22,8
5,8	5,7	11,5	6,0	17,5	5,5	23,0
5,8	5,5	11,3	6,2	17,5	5,7	23,2
5,8	5,6	11,4	6,2	17,6	5,6	22,8
5,7	5,7	11,4	6,1	17,5	5,9	23,4
5,7	5,7	11,4	6,2	17,6	5,6	23,2
5,7	6,0	11,7	5,8	17,5	5,7	23,2

jeweils neu angesetzt:

	Differenz		Differenz	
2,0 $\mu\text{g/ml}$	3,0 $\mu\text{g/ml}$	4,0 $\mu\text{g/ml}$	5,0 $\mu\text{g/ml}$	6,0 $\mu\text{g/ml}$
6,6	3,1	9,7	2,8	12,5
6,4	3,1	9,5	3,1	12,6
6,4	3,3	9,7	2,7	12,4
6,5	3,3	9,8	2,6	12,4
6,4	3,3	9,7	2,8	12,5
6,3	3,3	9,6	2,8	12,5
6,4	3,2	9,6	2,9	12,5
6,4	3,2	9,6	3,0	12,6
6,3	3,3	9,6	2,6	12,3
6,3	3,1	9,4	2,9	12,3

Kalium: (Schreiberausschlag in cm)

<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,4
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,4
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,5
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,2
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,2
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,3
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,3
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,2
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,2
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	20,4

2.2.22 2.2.22 2.2.22

<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>	<u>2.2.22</u>
11,7	5,4	20,6	2,5	21,3
11,7	5,0	20,1	2,4	21,1
11,7	5,3	21,0	2,2	21,2
11,8	5,3	21,0	2,2	21,2
11,8	5,4	20,4	2,5	21,4
11,8	5,1	20,4	2,4	21,3
11,8	4,8	20,0	2,4	21,0
11,5	5,2	20,1	2,2	20,6
11,0	5,2	20,0	2,0	21,0
11,7	5,0	20,1	2,4	21,1

Magnesium: (Schreiberausschlag in cm)

0,5 µg/ml Diff. 1,01 µg/ml Diff. 1,54 µg/ml Diff. 2,09 µg/ml

5,9	5,0	10,9	4,2	15,1	3,2	18,3
5,9	5,3	10,9	4,1	15,0	3,3	18,3
5,9	5,0	10,9	4,0	14,9	3,4	18,3
5,9	5,1	11,0	3,9	14,9	3,4	18,3
5,9	5,0	10,9	4,0	14,9	3,5	18,4
5,8	5,0	10,8	4,1	14,9	3,3	18,2
5,9	5,0	10,9	4,1	15,0	3,1	18,1
5,8	5,1	10,9	4,4	15,3	2,8	18,1
5,9	5,1	10,9	4,0	14,8	3,2	18,1
5,9	4,8	10,7	4,1	14,8	3,2	18,1

jeweils neu angesetzt:

1,0 µg/ml Diff. 1,5 µg/ml Diff. 2,0 µg/ml

11,4	3,6	15,0	2,9	17,9
11,5	3,6	15,1	2,8	17,9
11,4	3,7	15,1	2,9	18,0
11,4	3,7	15,1	2,8	17,9
11,3	3,7	15,0	2,9	17,9
11,4	3,6	15,0	2,8	17,8
11,4	3,7	15,1	2,6	17,7
11,2	3,9	15,1	2,8	17,9
11,2	4,1	15,3	2,5	17,8
11,1	3,9	15,0	2,8	17,8

Kupfer: (Schreiberausschlag in cm)

2,03 µg/ml Diff. 4,12 µg/ml Diff. 6,26 µg/ml Diff. 8,47 µg/ml

5,1	5,4	10,5	6,1	16,6	6,0	22,6
5,2	5,5	10,7	5,8	16,5	5,5	22,0
5,1	5,5	10,7	5,8	16,5	5,5	22,0
5,2	5,6	10,8	5,6	16,4	5,6	22,0
5,2	5,5	10,7	5,5	16,2	5,4	21,6
5,2	5,6	10,8	5,6	16,4	5,4	21,8
5,4	5,1	10,5	5,9	16,4	5,4	21,8
5,3	5,2	10,5	5,8	16,3	5,7	22,0
5,2	5,1	10,3	5,7	16,0	6,0	22,0
5,4	5,3	10,7	5,6	16,3	6,3	22,6

jeweils neu angesetzt:

4,0 µg/ml Diff. 6,0 µg/ml Diff. 8,0 µg/ml

10,7	5,8	16,5	5,3	21,8
10,8	5,3	16,1	5,3	21,4
10,7	5,5	16,2	5,2	21,4
10,5	5,5	16,0	5,0	21,0
10,6	5,5	16,1	5,1	21,2
10,6	5,4	16,0	5,0	21,0
10,5	5,4	15,9	4,9	20,8
10,8	5,0	15,8	5,0	20,8
10,5	5,3	15,8	4,8	20,6
10,5	5,3	15,8	5,4	21,2

Eisen: (Schreiberausschlag in cm)

2,00 µg/ml Diff. 4,06 µg/ml Diff. 6,17 µg/ml Diff. 8,42 µg/ml

3,7	4,2	7,9	3,3	11,2	3,2	14,4
3,6	4,4	8,0	3,3	11,3	3,6	14,9
3,8	4,0	7,8	4,2	12,0	3,4	15,4
3,5	4,2	7,7	3,7	11,4	3,4	14,8
3,7	4,3	8,0	3,8	11,8	3,6	15,4
3,4	4,1	7,5	4,3	11,8	3,9	15,7
3,8	4,0	7,8	3,6	11,4	3,5	14,9
3,6	3,8	7,4	4,1	11,5	3,4	14,9
3,7	4,0	7,7	4,0	11,7	3,5	15,2
3,6	4,2	7,8	3,7	11,5	3,5	15,0

jeweils neu angesetzt:

4,0 µg/ml Diff. 6,0 µg/ml Diff. 8,0 µg/ml

7,8	3,5	11,3	3,7	15,0
7,7	4,0	11,7	3,3	15,0
7,7	3,7	11,4	3,8	15,2
8,0	3,7	11,4	3,1	14,8
7,7	4,0	11,7	2,7	14,4
7,4	4,0	11,4	2,8	14,2
6,9	4,1	11,0	3,0	14,0
7,5	3,5	11,0	2,8	13,8
7,7	3,1	10,8	3,4	14,2
7,6	3,6	11,2	3,0	14,2

Zink: (Schreiberausschlag)

1,0 µg/ml Diff. 2,04 µg/ml Diff. 3,13 µg/ml Diff. 4,25 µg/ml

5,8	5,8	11,6	5,3	16,9	4,8	21,7
6,0	5,0	11,0	5,1	16,1	4,9	21,0
5,8	5,8	11,6	5,3	16,9	4,3	21,2
6,0	5,3	11,3	4,9	16,2	5,4	21,6
5,9	5,6	11,5	5,5	17,0	5,0	22,0
6,0	5,4	11,4	5,5	16,9	4,9	21,8
5,9	5,6	11,5	5,3	16,8	5,0	21,8
5,6	5,8	11,4	5,5	16,9	4,1	21,0
5,7	5,4	11,1	5,2	16,3	5,5	21,8
5,6	5,4	11,0	5,8	16,8	4,9	21,7

jeweils neu angesetzt:

2,0 µg/ml Diff. 3,00 µg/ml Diff. 4,0 µg/ml

11,5	4,7	16,2	5,4	21,6
12,0	4,9	16,9	4,2	21,1
11,7	5,2	16,9	4,5	21,4
11,4	5,3	16,7	4,4	21,1
11,7	5,1	16,8	4,3	21,1
11,7	4,0	15,7	5,4	21,1
11,3	5,4	16,7	4,3	21,0
11,6	5,0	16,6	4,5	21,1
11,6	4,8	16,4	4,8	21,2
10,8	4,7	15,5	5,4	20,9

Calcium: (Schreiberausschlag in cm)

1,0 µg/ml Diff. 3,03 µg/ml Diff. 5,10 µg/ml Diff. 7,21 µg/ml

2,0	5,0	7,0	4,3	11,3	4,4	15,7
2,1	4,9	7,0	4,2	11,2	4,5	15,7
2,1	4,8	6,9	4,3	11,2	4,2	15,4
2,1	4,7	6,8	4,4	11,2	4,3	15,5
2,2	4,6	6,8	4,4	11,2	4,2	15,4
2,2	4,7	6,9	4,2	11,1	4,3	15,4
2,1	4,7	6,8	4,3	11,1	4,2	15,3
2,1	4,7	6,8	4,4	11,2	4,1	15,3
2,2	4,6	6,8	4,4	11,2	4,3	15,5
2,2	4,6	6,8	4,4	11,2	4,1	15,3

jeweils neu angesetzt:

3,0 µg/ml Diff. 5,0 µg/ml Diff. 7,0 µg/ml

7,0	3,7	10,7	3,5	14,2
7,0	3,7	10,7	3,5	14,2
6,9	3,9	10,8	3,5	14,3
6,9	3,8	10,7	3,6	14,3
7,0	3,6	10,6	3,7	14,3
6,9	3,7	10,6	3,7	14,3
7,0	3,7	10,7	3,3	14,0
7,1	3,7	10,8	3,4	14,2
7,0	3,6	10,6	3,8	14,4
7,0	3,7	10,7	3,6	14,3

6.3. Biologisches Material (II. Teil, Kap. 2 S.61)

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		
<u>Erbse</u>	7,4	57	12	39	0,84	14,1	1,32
	8,1	60	12	39	0,71	14,1	1,26
	7,4	61	12	39	0,65	13,7	1,32
	7,4	59	11	39	0,67	13,2	1,27
	8,1	59	12	38	0,68	13,2	1,27
<u>Radieschen</u>	6,6	76	13	84	5,62	31,6	1,54
	3,7	74	12	70	4,58	25,7	1,42
	2,4	77	12	67	4,70	26,3	1,37
	2,4	72	11	68	4,62	22,1	1,29
	3,0	64	12	67	4,55	22,7	1,29
	2,1	57	11	76	5,18	27,7	1,41
	2,1	49	11	72	5,31	24,1	1,28
	2,5	52	12	80	4,27	25,8	1,27
	3,9	67	14	87	5,89	27,6	1,41
	2,7	55	13	88	4,68	23,6	1,32
	2,6	58	12	105	5,23	27,7	1,48
	4,6	56	15	82	4,97	22,3	1,37
Spinat	10,2	894	99	133	6,38	64,6	13,58
	9,9	532	91	145	8,03	67,6	12,88
	10,5	698	129	181	8,89	75,9	14,62
	10,5	565	98	142	8,11	78,3	13,20
	11,3	629	99	152	8,88	79,9	12,50
	11,8	660	131	177	8,46	76,7	10,80
	11,7	420	146	194	6,98	48,4	13,40
	10,7	495	140	184	7,74	42,8	18,10
	9,5	636	127	178	6,37	34,4	20,60
	9,5	475	139	189	6,44	34,4	19,90
	10,1	431	121	159	6,68	32,6	21,70
	9,6	550	99	141	8,85	34,2	20,20
	13,6	199	61	117	10,20	85,0	6,70
	14,2	320	60	95	9,80	84,3	6,72
	13,3	208	66	124	7,27	72,9	5,34
	11,4	225	-	96	6,83	79,5	5,49

Elemente	Cu (mg/kg Trockenmasse)	Fe (mg/kg Trockenmasse)	Mn (mg/kg Trockenmasse)	Zn (mg/kg Trockenmasse)	Ca (g/kg Trockenmasse)	K (g/kg Trockenmasse)	Mg (g/kg Trockenmasse)
	13,4	226	51	101	8,17	87,7	7,41
	12,6	190	46	92	8,67	83,9	7,25
	12,9	190	53	104	8,48	79,6	6,51
	11,8	267	53	95	6,65	76,4	5,68
	11,5	316	81	121	6,31	75,2	5,26
<u>Mangold</u>	16,5	219	214	247	9,44	47,9	4,19
	17,7	219	218	201	9,72	44,0	5,31
	17,8	217	236	229	11,66	41,1	5,09
	17,0	185	197	159	8,82	43,1	4,15
	20,2	227	203	196	6,66	44,7	4,29
	17,3	205	224	186	10,69	45,7	3,92
<u>Kartoffeln</u>	5,0	31	6,4	13	-	-	1,21
	5,3	30	6,4	14	-	-	1,39
	4,7	22	4,7	15	-	-	1,24
	5,9	27	6,6	15	-	-	1,35
	5,3	24	5,6	12	-	-	1,14
	5,9	28	7,1	15	-	-	1,55
	4,1	33	6,9	11	-	-	1,28
	4,1	35	5,3	13	-	-	1,21
	5,9	34	6,0	12	-	-	1,19
	7,4	31	7,9	15	-	-	1,18
	5,0	26	6,0	11	-	-	1,31
	5,0	23	6,8	13	-	-	1,37
	6,5	24	7,1	15	-	-	1,50
	4,7	24	6,4	12	-	-	1,34
	6,9	26	6,4	16	-	-	1,39
	5,3	26	5,6	13	-	-	1,27
	5,6	24	6,0	16	-	-	1,29
	5,9	25	7,5	16	-	-	1,60
	5,0	28	7,5	14	-	-	1,41
	4,0	24	4,1	15	-	-	1,11
	6,3	22	7,2	13	-	-	1,03
	4,4	20	5,0	13	-	-	0,96
	4,4	22	5,7	12	-	-	0,77

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)
	5,0	27	6,8	14	-	-	1,04
	6,9	28	7,2	17	-	-	1,22
	5,7	22	8,2	17	-	-	1,25
	3,1	17	5,4	10	-	-	0,79
	6,3	19	7,2	16	-	-	1,19
	5,7	20	6,4	14	-	-	1,03
	6,3	24	7,5	17	-	-	1,16
	8,2	19	7,9	18	-	-	1,20
	6,3	20	7,2	14	-	-	0,98
	4,4	24	7,9	15	-	-	1,21
	5,0	25	6,4	14	-	-	1,21
	4,4	22	6,4	12	-	-	0,95
	5,0	27	6,8	14	-	-	1,04
	6,9	28	7,2	17	-	-	1,22
	5,7	22	8,2	17	-	-	1,25
	3,1	17	5,4	10	-	-	0,79
	6,3	18	7,2	16	-	-	1,19
	5,7	20	6,4	14	-	-	1,03
	6,3	24	7,5	17	-	-	1,16
	8,2	19	7,9	18	-	-	1,20
	6,3	20	7,2	14	-	-	0,98
	4,4	24	7,9	15	-	-	1,21
	5,0	25	6,4	14	-	-	1,21
	4,4	22	6,4	12	-	-	0,95
	5,7	22	7,2	12	-	-	1,01
	4,4	24	7,2	14	-	-	0,99
	6,3	23	8,2	16	-	-	1,21
	5,0	23	7,5	13	-	-	1,16
	3,8	14	5,4	10	-	-	0,68
	6,7	27	7,3	15	-	-	1,10
	6,2	25	5,9	16	-	-	1,06
	6,2	30	7,0	16	-	-	1,04
	4,9	22	5,9	13	-	-	1,08
	6,7	25	8,1	15	-	-	1,28
	4,9	24	7,0	15	-	-	1,12

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)
	5,6	24	7,7	16	-	-	1,34
<u>Kartoffel</u>	6,4	30	6,3	24	0,25	40,2	1,49
	5,5	29	6,8	19	0,26	38,4	1,37
	7,3	35	9,8	24	0,26	39,5	1,74
	6,4	32	8,3	22	0,24	39,0	1,67
	6,4	29	4,4	22	0,27	36,5	1,07
	5,9	30	8,3	22	0,33	36,8	1,70
	5,9	32	8,3	22	0,26	37,0	1,52
	5,9	29	7,3	23	0,29	35,4	1,62
	5,7	30	6,7	19	0,21	40,0	1,68
	5,7	34	8,0	22	0,23	44,2	1,65
	5,7	30	6,1	23	0,22	35,8	1,33
	6,6	30	7,3	23	0,28	41,1	1,47
	5,7	30	8,6	20	0,21	39,7	1,51
	6,6	32	9,2	23	0,23	38,6	1,65
	4,9	26	6,1	22	0,21	39,3	1,21
	5,7	28	7,3	21	0,22	40,3	1,48
	4,9	30	8,0	19	0,24	41,7	1,50
	6,6	37	8,6	22	0,31	40,8	1,53
	4,9	30	6,1	21	0,26	41,7	1,51
	5,7	30	8,6	20	0,25	43,6	1,68
<u>Rote Beete, Blatt</u>							
	11,5	165	262	22	26,6	27,2	11,8
	11,4	153	178	19	23,1	17,8	12,4
	11,5	171	217	23	25,8	18,9	11,6
	11,4	148	217	22	23,1	26,6	10,0
	12,2	153	217	18	23,1	16,1	17,5
	11,5	142	172	19	19,5	20,6	10,4
	11,4	159	178	20	21,3	20,6	11,6
	10,9	158	200	22	21,3	18,9	10,6
	11,1	148	192	20	19,5	18,9	10,5
	11,6	131	166	20	17,7	18,9	10,2

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Rote Beete, Wurzel

10,5	74	50	22	1,10	16,7	1,69
10,5	96	42	18	1,07	13,7	2,25
9,1	74	50	18	1,01	16,9	1,92
9,6	62	45	19	0,86	17,1	1,69
9,1	70	38	17	0,87	17,4	1,79
9,1	62	38	18	0,93	15,6	1,94
9,6	61	40	21	0,97	15,0	1,54
9,1	59	37	18	0,88	15,2	2,00
9,1	74	29	18	0,81	13,5	1,58
8,1	67	46	20	0,72	16,7	1,48
7,3	33	41	55	1,61	34,0	2,40
12,5	44	53	64	2,31	38,4	2,74
8,3	38	55	71	1,98	36,1	3,12
8,3	47	47	65	1,55	28,1	2,74
9,4	49	54	55	2,08	33,2	2,55
8,3	36	51	57	1,71	28,6	1,87
9,4	41	54	47	1,45	30,9	2,02

Möhre, Kraut

6,4	378	74	23	13,9	31,6	2,38
7,6	500	83	24	13,4	30,3	2,47
6,6	383	74	24	15,2	30,3	2,47
7,0	313	70	25	15,2	29,8	2,66
6,8	448	80	25	14,4	29,4	2,57

Möhre, Wurzel

2,8	22	10	20	2,10	18,9	1,22
3,8	35	10	23	2,58	23,2	1,29
4,7	31	12	22	3,01	22,2	1,15
4,1	30	11	24	2,91	18,6	1,22
2,8	28	11	23	2,71	17,4	1,29
2,8	27	9	19	2,78	13,7	1,07
2,8	27	9	23	2,61	23,3	1,07

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(mg/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)	(g/kg Trockenmasse)
	5,4	51	10	23	3,40	27,9	1,72
	7,4	37	10	28	3,23	33,8	1,77
	4,0	31	9	16	2,72	21,3	2,11
	5,7	37	12	22	3,23	26,7	1,39
	4,0	35	12	17	3,61	20,9	1,60
	4,7	37	10	18	3,33	21,7	1,56
	4,0	30	10	19	3,32	24,2	1,65
	4,4	37	11	20	-	-	1,48
	3,7	35	9	16	-	-	1,41
	3,7	33	10	18	3,13	21,7	1,26
	4,7	33	10	21	3,44	21,7	1,48
	3,3	35	8	16	3,27	19,6	1,56
	4,0	39	9	18	3,33	21,7	1,48
	4,7	33	10	20	2,96	21,3	1,48
	3,7	33	10	17	3,30	20,9	1,81
	4,3	31	8	17	2,99	22,9	1,48
	5,0	31	6	15	2,68	36,3	1,60
	4,7	31	8	15	2,68	32,1	1,56
	4,0	35	8	15	3,47	38,4	1,27
	4,3	28	8	15	2,72	36,3	1,39
	4,3	28	8	14	2,54	34,6	1,22

Roggen "Schmitt" 1971

7,1	39	17	41	0,50	5,90	1,33
5,6	37	21	39	0,49	6,76	1,39
5,1	33	21	32	0,45	6,60	1,25
6,1	33	23	37	0,56	6,30	1,41
5,8	35	24	34	0,53	7,70	1,37
6,3	37	19	40	0,48	6,70	1,29
6,6	37	21	46	0,50	7,00	1,47
5,6	37	20	40	0,50	6,40	1,29
5,8	29	18	40	0,42	6,00	1,23
6,3	30	18	43	0,48	6,60	1,39
7,6	35	18	42	0,51	6,30	1,31
6,6	40	20	40	0,50	5,70	1,31
6,8	37	22	43	0,47	6,20	1,33

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg Trockenmasse)				(g/kg Trockenmasse)		

Roggen "Schmitt" 1972

5,6	38	25	38	0,42	4,49	1,25
5,3	37	22	38	0,38	4,74	1,25
3,3	31	22	38	0,35	5,00	1,19
5,0	31	23	38	0,40	4,44	1,25
5,0	30	21	35	0,38	4,39	1,17
5,3	36	21	36	0,43	4,44	1,17
4,7	36	22	42	0,41	4,34	1,27
4,7	34	23	39	0,35	5,20	1,27
5,3	31	24	37	0,34	5,05	1,22
4,7	32	25	37	0,38	4,74	1,14
4,1	31	25	33	0,38	4,44	1,09
4,4	28	25	35	0,36	4,49	1,14

Roggen "Carstens" 1971

6,9	38	21	42	0,38	5,06	1,20
5,5	36	22	45	0,46	4,59	1,27
4,9	28	18	31	0,42	5,91	1,27
5,2	33	20	30	0,49	5,91	1,25
5,5	35	21	38	0,41	5,85	1,31
5,9	32	25	35	0,46	5,52	1,23
5,5	33	24	35	0,44	5,48	1,17
5,2	32	21	40	0,43	4,98	1,15
5,2	38	23	41	0,54	4,52	1,15
5,5	34	20	39	0,53	4,98	1,21
5,6	36	22	49	0,51	4,45	1,21
6,5	41	23	42	0,48	5,65	1,23
5,2	32	23	36	0,45	5,52	1,21

Roggen "Carstens" 1972

5,5	39	29	46	0,32	4,64	1,23
5,3	43	28	48	0,38	4,68	1,18
5,7	42	22	50	0,36	5,00	1,32
4,7	37	25	43	0,44	4,36	1,18
4,8	38	25	46	0,41	4,26	1,21

Elemente	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
	(mg/kg	Trockenmasse)			(g/kg	Trockenmasse)	
	5,3	42	28	50	0,50	4,31	1,17
	5,2	41	25	44	0,53	4,58	1,17
	6,3	42	25	40	0,43	4,95	1,12
	5,3	38	25	38	0,49	4,84	1,10
	5,3	37	26	37	0,39	4,84	1,10
	6,0	38	26	43	0,41	4,79	1,10

Weizen, Stroh

2,4	62	14	10	2,13	11,7	0,82
2,2	71	16	9	2,30	11,7	0,82
2,1	55	15	10	2,21	11,7	0,76
1,9	47	14	10	2,13	11,7	0,80
2,1	58	13	10	1,92	11,7	0,74

Weizen, Körner

4,9	47	30	27	0,36	5,99	1,41
4,6	45	30	28	0,34	5,94	1,39
4,7	44	30	27	0,34	5,73	1,36
4,7	50	28	29	0,34	5,89	1,38
4,7	44	29	29	0,32	5,89	1,39

Weizen aus verschiedenen Gegenden 1973 (S. 74)

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg	Trockenmasse)			(g/kg	Trockenmasse)	
6963Ravenstein	Dip	WW	L	4,1	31	34	30	0,33	4,07	1,31
7129MeinsheimJub	WW		L	3,7	29	38	27	0,33	5,50	1,44
7129Meinsheim	Ad.KolSW		L	3,2	25	40	29	0,38	4,50	1,40
713Mühlacker	Ad.KolSW		-	4,6	31	38	34	0,37	5,24	1,40
713Mühlacker	Kol	SW	L	5,3	32	37	37	0,39	5,18	1,45
3493Nieheim	Dip	WW	LT	2,8	34	32	28	0,30	4,56	1,31
"	Jub	WW	L	3,7	32	32	28	0,35	4,96	1,31

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
(mg/kg Trockenm.)(g/kg Trockenm.)										
3493Nieheim	Kra	WW	-	4,1	39	33	31	0,30	4,62	1,24
"	Car	WW	LS	4,8	32	55	49	0,45	4,90	1,28
7133Maulbronn	Flo	WW	L	4,6	30	32	37	0,37	4,90	1,30
8251Buchbach	Jub	WW	LS	4,6	30	32	32	0,44	5,52	1,28
516Düren	Rob	WW	-	4,6	32	30	31	0,39	4,90	1,28
"	Fes	WW	-	4,3	29	29	31	0,33	4,68	1,12
"	Car	WW	-	3,8	32	30	31	0,34	4,68	1,19
"	Car	WW	-	3,8	33	31	31	0,36	4,27	1,14
8353Osterhofen	Dip	WW	S	4,0	27	32	32	0,25	4,74	1,39
6963Ravenstein	Pro	WW	-	4,7	30	34	34	0,31	4,43	1,32
7111Dottenweiler	Jub	WW	L	4,3	33	30	33	0,33	4,48	1,30
"	Jub	WW	L	4,3	34	30	33	0,34	4,48	1,31
7240Horb-Ahldorf	Car	WW	-	4,7	32	32	36	0,40	4,58	1,25
8451Ebermannsdorf	Ber	WW	SL	4,0	40	35	36	0,40	4,53	1,26
7181Weikersholz	Fes	WW	LT	3,8	27	21	30	0,28	4,68	1,24
7118Künzelsau	Jub	WW	Löss	4,3	32	31	34	0,34	4,74	1,28
"	Kol	SW	"	4,7	34	32	40	0,31	4,43	1,38
7527Kraichtal	Dip	WW	L	3,9	32	38	27	0,30	3,78	1,45
7534Birkenfeld	Flo	WW	L	5,3	49	34	39	0,29	4,08	1,37
7147Hochdorf	Kol.	SW	Löss	5,8	34	39	36	0,31	4,56	1,52
"	Kol	SW	"	6,1	34	40	36	0,30	4,62	1,52
"	Pro	WW	"	4,8	31	37	31	0,28	4,68	1,48
8640Höfles	Dip	WW	LS	4,5	31	31	37	0,24	4,32	1,42
792Heidenheim	Adl	SW	K	6,3	28	34	34	0,41	4,20	1,33

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.)						
792Heidenheim	Kol	SW	K	5,3	25	35	34	0,38	4,20	1,40
"	Jub	WW	-	5,3	39	34	38	0,33	4,03	1,40
"	Flo	WW	-	5,3	37	39	47	0,30	3,72	1,37
6551Abtweiler	Kol	SW	-	6,3	31	31	34	0,33	4,20	1,62
6994Vorbach	Car	WW	K	3,7	29	36	28	0,35	3,91	1,37
7110Obermaßholderbach	Adl	SW	LL	4,9	33	34	35	0,32	3,90	1,55
707Lindlein	Fes	WW	T	5,1	32	26	37	0,25	4,40	1,40
"	Dip	WW	-	4,6	32	28	33	0,21	4,40	1,40
6994Niederstetten	Dip	WW	K	4,6	38	40	35	0,22	4,18	1,42
"	Dip	WW	K	4,3	37	40	38	0,23	4,18	1,34
7181Engelhardshausen	Han	WW	SL	4,9	32	32	35	0,22	4,14	1,16
6994Niederstetten	Jub	WW	L	5,1	37	42	38	0,26	4,02	1,52
8641Höfles	Dip	WW	K	4,3	39	39	39	0,26	3,78	1,45
7134Knittlingen	Pro	WW	LT	4,9	33	39	33	0,34	4,02	1,55
7131Kleinvillars	Pro	WW	L	4,9	37	34	38	0,28	3,96	1,57
"	Flo	WW	LT	4,9	38	36	41	0,32	3,90	1,49
"	Adl	SW	LT	7,0	44	44	43	0,54	5,41	1,92
--	-	WW	-	5,2	36	35	29	0,38	4,34	1,21
6991Reut-sachsen	Adl	SW	-	4,4	36	32	31	0,42	4,34	1,26
"	Fes	WW	-	5,0	39	25	28	0,40	4,67	1,15
--	-	WW	-	7,7	39	41	36	0,38	4,56	1,22
5151Etzweiler	Rob	WW	-	4,7	38	33	30	0,31	4,34	1,22
"	Car	WW	SL	4,4	36	23	27	0,41	4,90	1,32
784Mühlheim	Car	WW	L	4,4	31	36	27	0,35	4,62	1,18
4791Borchen	Jub	WW	L	5,8	39	33	35	0,42	4,17	1,26
"	Jub	WW	SL	6,4	39	34	35	0,43	3,94	1,24

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.)						
				(g/kg Trockenm.)						
4791Borchen	Kol	SW	L	6,1	42	34	34	0,40	4,73	1,27
6407Schlitz	Kol	SW	L	5,5	41	35	28	0,35	4,67	1,19
-	-	WW	-	4,7	31	31	25	0,33	4,96	1,09
7125Kirchheim	Flo	WW	T	4,0	43	40	28	0,41	4,05	1,25
"	Kol	SW	T	5,6	39	36	31	0,34	4,15	1,40
7074Mögglingen	Adl	SW	K	3,8	29	25	34	0,40	4,15	1,26
6551Wonsheim	Jub	WW	Löss	5,1	43	41	32	0,39	3,71	1,43
"	Dip	WW	L	3,6	35	45	23	0,33	3,31	1,27
"	Dip	WW	L	4,7	43	43	29	0,36	3,36	1,35
"	Dip	WW	L	4,2	43	41	27	0,38	3,45	1,42
"	Dip	WW	L	4,7	40	44	31	0,36	3,46	1,35
6551Wallertheim	Jub	WW	L	4,3	31	26	30	0,34	3,70	1,26
"	Dip	WW	LL	4,3	38	38	27	0,38	3,50	1,27
6556Wöllstein	Dip	WW	L	3,8	43	42	25	0,36	3,21	1,26
-	-	WW	LL	4,9	35	34	30	0,35	3,85	1,22
7074Möglingen	Jub	WW	K	5,5	32	27	38	0,42	5,19	1,32
7421Wilsingen	Jub	WW	K	4,7	25	32	27	0,42	4,56	1,27
8651Wernstein	Mar	WW	SL	4,7	28	35	29	0,35	4,35	1,31
"	Jub	WW	LT	5,0	28	30	27	0,38	4,66	1,24
7063Seibolds- weiler	Jub	WW	LS	5,3	28	41	30	0,47	5,62	1,27
6368Bad Vilbel	Pro	WW	L	4,5	35	39	29	0,35	4,45	1,50
"	Dip	WW	L	3,9	31	39	30	0,29	3,92	1,29
"	Kol	SW	L	6,1	37	35	33	0,36	4,24	1,50
"	Mar	WW	L	4,7	33	34	27	0,42	4,35	1,37
"	-	WW	L	5,3	37	36	30	0,48	4,24	1,34
"	Kra	WW	L	5,3	35	32	32	0,30	4,45	1,29

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg	(mg/kg	(mg/kg	(mg/kg	(g/kg	(g/kg	(g/kg
				Trockenm.)	Trockenm.)	Trockenm.)	Trockenm.)	Trockenm.)	Trockenm.)	Trockenm.)
8858Schorn	Jub	WW	L	4,7	33	28	29	0,44	4,35	1,36
-	Jub	WW	L	4,6	27	32	31	0,42	4,62	1,21
-	Adl	SW	L	3,8	28	30	27	0,41	4,17	1,28
7131SchützlingenFlo		WW	T	4,6	38	29	35	0,29	4,34	1,35
"	Kol	SW	T	5,9	38	34	33	0,30	4,67	1,42
7134KnittlingenFlo		WW	L	4,1	37	33	33	0,30	4,00	1,32
"	Kol	SW	L	5,6	37	32	34	0,29	4,62	1,43
7023Echterdingen	Jub	WW	SL	4,1	31	33	26	0,34	4,62	1,32
-	Kol	SW	SL	6,2	35	31	26	0,35	4,84	1,39
7128Laufen	Jub	WW	L	4,1	34	35	26	0,34	4,56	1,41
7171Arnsdorf	Jub	WW	L	4,3	32	33	26	0,32	4,34	1,35
-	-	WW	Löss	3,3	32	29	29	0,39	3,72	1,24
7125Kirchheim	Kol	SW	SL	4,8	35	36	28	0,34	4,51	1,46
"	Kol	SW	SL	4,8	42	35	30	0,30	4,57	1,50
71710beraspach	Jub	WW	T	4,5	32	30	27	0,26	4,45	1,38
7111Eichach	Dip	WW	L	4,5	33	41	34	0,34	4,56	1,38
"	Dip	WW	T	4,4	33	43	34	0,37	4,67	1,39
7031Ehringen	Adl	SW	L	4,4	30	33	32	0,35	4,56	1,51
"	Dip	WW	L	4,3	41	40	33	0,26	4,79	1,48
7274Meriterbach	-	WW	K	4,3	35	35	33	0,29	4,06	1,50
71210beraspach	Jup	WW	L	4,4	38	27	35	0,30	4,17	1,53

Weizen aus verschiedenen Gegenden 1974 (S. 79)

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.) (g/kg Trockenm.)						
7110Waldbach	Jub	WW	LT	4,1	29	31	25	0,31	4,75	1,11
"	Pro	WW	LT	4,8	27	29	28	0,34	4,40	1,13
"	-	SW	LT	4,1	25	29	30	0,35	4,12	1,19
7521Gochsheim	Dip	WW	L	3,1	27	37	25	0,29	4,16	1,15
4791Borchen	Jub	WW	LT	4,8	29	29	39	0,36	4,24	1,09
"	Kol	SW	LT	5,2	39	34	41	0,34	4,16	1,14
7858Wel	-	WW	L	3,1	25	28	25	0,28	4,08	1,21
7859Efringen	Dip	WW	L	5,9	52	39	41	0,33	3,77	1,38
2431Schashagen	Car	WW	LS	3,7	30	33	28	0,35	4,08	0,94
"	Top	WW	LS	3,3	34	26	23	0,37	4,16	0,97
7181Weikers- holz	Jub	WW	LT	3,7	24	26	29	0,28	3,81	1,20
6368Bad Vilbel	Pro	WW	L	4,1	27	30	26	0,30	4,32	1,14
3151Hämelers- wald	Dip	WW	L	3,1	27	28	26	0,39	4,79	1,27
"	Gra	SW	LS	5,8	31	32	34	0,48	5,59	1,00
4811Oldentrupp	Car	WW	LS	3,9	24	27	31	0,40	4,97	0,88
7171Ramsbach	Jub	WW	L	4,3	26	31	28	0,38	4,71	1,13
"	Jub	WW	L	4,3	30	35	29	0,42	4,66	1,14
7125Kirchheim	-	WW	LT	3,9	27	31	28	0,41	4,84	1,14
8091Gars	Kol	SW	LS	5,0	38	30	33	0,50	5,45	1,28
3521Immen- hausen	Kol	SW	LS	4,7	25	32	30	0,39	4,71	1,20
"	Flo	SW	T	4,7	32	38	41	0,46	4,79	1,13
-	Jub	WW	T	4,7	31	36	34	0,44	4,79	1,18
7171Arnsdorf	Jub	WW	LT	4,7	25	29	30	0,48	5,49	1,15
"	-	WW	-	4,7	22	28	26	0,42	5,28	1,04
7134Knittlingen	Flo	WW	LT	3,5	28	36	29	0,45	3,97	1,10

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.)	(mg/kg Trockenm.)	(mg/kg Trockenm.)	(mg/kg Trockenm.)	(g/kg Trockenm.)	(g/kg Trockenm.)	(g/kg Trockenm.)
7134KnittlingenKol	SW	LT		4,0	24	33	27	0,43	4,15	1,19
7131Klein-	Flo	WW	K	4,4	24	34	23	0,41	4,19	1,25
villars										
"	Flo	WW	K	4,0	28	34	29	0,43	3,70	1,06
"	Flo	WW	K	4,0	26	36	30	0,44	3,65	1,09
700Stuttgart	Jub	WW	L	4,8	26	35	27	0,43	3,70	1,13
7421Bichis-	Adl	SW	L	4,0	25	30	27	0,50	3,43	1,18
hausen										
7342Stubers-	Adl	SW	L	4,8	27	34	29	0,51	3,88	1,25
heim										
4630Bochum	Kol	SW	LS	5,7	32	36	54	0,47	3,92	1,10
7106Neuenstadt	Jub	WW	L	4,0	27	30	23	0,43	3,52	1,16
7187Lindlein	Dip	WW	LT	3,5	27	30	26	0,33	3,29	1,23
3493Nieheim	Car	WW	LT	4,0	25	29	26	0,39	3,52	1,00
"	Dip	WW	L	4,6	30	28	33	0,35	4,95	1,21
7181Engelhards-Han	WW	L		6,5	40	28	29	0,40	4,42	1,13
hausen										
6321Berfa	-	WW	S	5,1	39	35	35	0,41	4,25	1,26
8221Seeon	-	WW	L	4,2	25	30	29	0,39	4,84	1,16
6991ReutsachsenFes	WW	TK		3,7	31	28	29	0,28	4,31	1,08
"	Fes	WW	TK	3,7	27	26	28	0,30	4,16	1,05
7171Lorenzen-	Jub	WW	LT	3,7	28	24	34	0,37	3,93	1,26
zimmern										
3524Immen-	Dip	WW	LS	2,8	30	46	37	0,27	4,42	1,20
hausen										
2361Geschen-	Kra	WW	LT	3,7	29	24	29	0,33	4,42	1,13
dorf										
"	Kra	WW	LT	4,6	28	23	30	0,31	4,25	1,09
"	Kra	WW	LT	4,2	28	24	31	0,27	4,04	1,11
7129Meimsheim	Adl	SW	L	3,7	21	36	28	0,40	3,98	1,27
7134KnittlingenAdl	SW	LT		4,6	29	38	35	0,44	4,70	1,24
"	Adl	SW	LT	4,6	27	31	33	0,41	4,91	1,24
"	Flo	WW	LT	3,4	24	32	34	0,42	4,51	1,21

Herkunft	Sorte	WW-SW	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.)(g/kg Trockenm.)						
8721Gernach	Kar	WW	ST	3,0	33	32	20	0,27	4,06	1,08
7147Hochdorf	Flo	WW	L	3,8	30	36	28	0,41	4,26	1,17
"	Flo	WW	L	3,8	32	33	31	0,42	4,36	1,11
"	Flo	WW	L	4,2	28	37	28	0,41	4,15	1,15
8713Marktbreit	Kar	WW	L	3,4	27	29	31	0,45	3,56	1,14
7130Mühlacker	-	SW	LT	4,6	36	39	32	0,44	4,21	1,33
7110Obermaß-	Jub	WW	L	4,2	27	30	34	0,41	4,16	1,23
holderbach	Jub	WW	L	3,8	27	30	31	0,40	4,61	1,12
"	Jub	WW	L	3,8	24	27	29	0,44	4,56	1,13
7133Maulbronn	Jub	WW	L	3,8	24	27	29	0,44	4,56	1,13
"	Kol	SW	L	5,7	31	35	38	0,39	4,17	1,32
7109Laibach	Jub	WW	LT	4,9	30	34	30	0,39	4,37	1,20
712Bietigheim	-	WW	L	3,9	30	36	29	0,49	4,13	1,13
"	-	SW	L	5,2	28	33	31	0,41	4,26	1,33
8702Himmel-	Dip	WW	S	3,0	30	36	24	0,42	4,04	1,22
stadt	-	WW	LS	4,9	31	40	43	0,28	4,17	1,20
492Lemgo	-	WW	LS	4,9	31	40	43	0,28	4,17	1,20
71710beraspach	Jub	WW	LT	4,9	26	29	30	0,36	4,22	1,23
"	Adl	SW	LT	5,7	29	16	36	0,46	3,96	1,43
6994Niederstetten	-	WW	K	3,9	30	35	32	0,40	4,00	1,19
3551Amönnau	-	WW	L	4,4	28	23	30	0,42	4,04	1,09
"	L	WW	L	4,4	29	25	31	0,39	4,09	1,09

Roggen aus verschiedenen Gegenden 1973 (S. 88)

6994Nieder-	PK	WR	K	3,7	24	24	27	0,38	4,58	1,14
stetten	PK	WR	K	4,3	27	21	30	0,43	4,63	1,14
"	PK	WR	K	4,3	27	21	30	0,43	4,63	1,14
3491Holzhausen	PK	WR	-	4,3	32	18	27	0,42	4,73	1,09

Herkunft	Sorte	WR+SR	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg	(mg/kg	Trockenm.)	(mg/kg	(mg/kg	Trockenm.)	(mg/kg
516Düren	PK	WR	L	4,4	31	20	33	0,47	4,68	1,14
864Höfles	PK	WR	LS	4,7	32	18	37	0,42	4,83	1,16
2131Bothel	PK	WR	-	4,1	34	29	44	0,46	5,08	1,21
48110ldentrupp	PK	WR	LS	4,3	29	24	30	0,53	5,03	1,19
6963Ravenstein	PK	WR	-	3,8	35	21	28	0,42	4,78	1,19
7534Birkenfeld	PK	WR	K	4,3	27	20	30	0,44	4,88	1,24
713Mühlacker	PK	WR	LT	6,0	32	21	35	0,49	4,83	1,21
2139Wester- vesede	PK	WR	S	3,7	35	23	41	0,43	4,53	1,16
6551Abtweiler	PK	WR	LS	4,7	29	26	31	0,49	4,23	1,15
3493Nieheim	PK	WR	T	4,1	43	21	26	0,40	4,75	1,00
8451Ebermanns- dorf	PK	WR	LS	4,1	30	25	27	0,44	4,69	0,95
8353Osterhofen	PK	WR	LS	3,9	26	18	24	0,35	4,52	1,03
463Bochum	SCH	WR	LS	4,9	37	17	42	0,47	5,03	1,01
7527Kraichtal	PK	WR	L	3,9	32	26	25	0,61	4,35	1,04
-	PK	WR	LS	3,9	33	41	34	0,45	4,23	1,11
-	PK	WR	LS	3,6	33	37	28	0,43	3,95	1,03
-	PK	WR	LS	4,3	33	36	33	0,43	4,12	1,10
6963Ravenstein	PK	WR	-	4,5	27	18	27	0,44	4,46	0,99
5151Etzweiler	PK	WR	LS	4,3	29	17	26	0,49	4,58	1,01
784Mühlheim	PK	WR	L	4,4	33	25	27	0,49	4,23	1,05
8821Nehdorf	PK	WR	LS	3,6	29	25	24	0,40	4,52	0,99
4791Borchen	PK	WR	L	4,7	28	20	35	0,47	4,88	1,02
6407Schlitz	PK	WR	LS	4,7	38	36	42	0,46	4,56	1,04
8671Hallerstein-		WR	LS	4,8	32	35	46	0,41	4,56	0,95
8681Wernstein	PN	WR	LS	4,8	30	27	32	0,38	4,77	1,05
6368BadVilbel	PN	WR	L	4,8	31	28	33	0,44	4,61	1,05
8859Schorn	PK	WR	S	4,7	39	21	34	0,42	4,29	1,02

Herkunft	Sorte	WR-SR	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.)			(g/kg Trockenm.)			
7131Schützingen PK		WR	K	4,8	28	20	34	0,45	4,50	1,03
<u>Roggen</u> aus verschiedenen Gegenden 1974 (S. 90)										
7521Gochs- heim	PK	WR	L	3,9	25	23	30	0,41	4,63	0,96
4791Borchen	PK	WR	LT	3,9	26	17	32	0,43	4,77	0,87
7851Weitenau	PK	WR	L	4,4	31	21	29	0,41	4,77	1,01
"	PK	WR	L	4,8	31	22	32	0,40	4,90	1,04
7858Weil	PK	WR	LL	4,4	33	23	34	0,38	4,90	1,01
7959Efringen	PK	WR	L	4,4	32	20	30	0,40	4,85	0,98
2431Schashagen	PK	WR	LS	3,9	32	23	31	0,38	4,72	0,96
2131Bothel	PK	WR	S	3,9	29	36	42	0,33	4,23	0,92
6368BadVilbel	PK	WR	LT	6,1	38	21	44	0,42	4,85	1,02
3151Hämeler- wald	SCH	WR	LT	3,9	26	15	28	0,58	5,25	0,92
4871Oldentrupp	SCH	WR	LS	3,9	31	20	30	0,38	4,63	0,89
2361Geschen- dorf	-	WR	LT	3,9	35	21	30	0,45	4,58	0,96
"	SCH	WR	LT	4,5	36	23	30	0,51	4,90	0,96
"	SCH	WR	LT	4,1	36	23	30	0,48	4,92	0,98
8091Gars-Wagen- stadt	SCH	WR	LS	4,1	25	21	26	0,46	5,55	1,00
3521Immenhausen	PK	WR	LS	4,9	35	42	40	0,44	5,02	1,00
7171Arnsdorf	PK	WR	L	3,7	22	21	23	0,45	4,87	0,92
463Bochum	PK	WR	LS	5,7	35	18	43	0,47	5,36	0,97
"	PK	WR	LS	4,9	33	22	40	0,45	4,87	0,93
3493Nieheim	PK	WR	LT	4,1	28	19	25	0,47	4,87	0,94
6321Berfa	-	WR	S	3,7	37	24	25	0,45	4,38	0,95
8021Sauerlack	-	WR	-	5,3	34	28	34	0,59	5,07	1,24

Herkunft	Sorte	WR-SR	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
				(mg/kg Trockenm.)			(g/kg Trockenm.)			
8221Seeon	PK	WR	-	4,1	24	27	23	0,55	5,07	0,92
712Bietigheim	PK	WR	LK	3,7	23	20	23	0,45	4,87	0,95
3524Immenhausen	PK	WR	LS	5,5	33	39	39	0,31	4,98	0,92
4801Hesselteich	PK	WR	S	5,1	33	19	45	0,42	5,25	0,98
8702Himmelsstadt	PK	WR	S	4,6	26	19	31	0,38	5,09	1,00
492Lemgo	-	WR	LS	5,1	33	30	35	0,36	5,35	0,94
71710beraspach	PK	WR	LT	5,1	24	18	28	0,40	4,98	0,96
6994Niederstetten	PK	WR	K	5,5	31	21	28	0,41	5,83	1,03

Hafer aus verschiedenen Gegenden 1973 (S. 93)

713Mühlacker	Arn	LS	4,3	32	39	30	0,82	4,77	1,18
"	Flä	K	3,5	33	40	25	0,78	4,32	1,08
4811Oldentrupp	Flä	LS	2,8	35	30	26	0,76	4,32	1,10
3491Holzhausen	Flä	LT	3,1	33	30	27	0,68	5,06	1,07
864Höfles	Fic	LT	3,6	32	32	28	0,70	4,99	1,17
8353Osterhofen	Can	Löss	3,6	30	34	29	0,79	5,21	1,18
516Düren	Flä	-	3,7	39	37	27	0,88	4,66	1,08
7147Hochdorf	Flä	-	3,6	35	39	23	0,83	5,21	1,16
8671Hallerstein	-	L	4,1	26	57	34	0,72	4,71	1,16
864Höfles	-	-	4,1	35	38	30	0,88	5,10	1,20
7134Knittlingen	-	K	3,6	29	42	24	0,75	4,66	1,09
8451Ebermanns-	Arn	L	4,5	38	39	31	0,79	5,16	1,15
dorf	-	S	3,1	25	49	29	0,73	4,86	1,10
7671Tännig	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7421Wilsingen	-	K	3,4	31	41	26	0,92	4,10	1,01
6368BadVilbel	Arn	L	5,8	40	37	39	0,97	5,96	1,22
"	Flä	L	4,0	35	38	27	1,00	3,70	1,10

Herkunft	Sorte	Boden	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
			(mg/kg Trockenm.)			(g/kg Trockenm.)			
2431Schashagen	-	LS	3,5	32	37	24	0,98	5,23	1,02
48110ldentrupp	Flä	LS	3,9	32	28	29	0,87	5,23	1,03
7125Kirchheim	Mar	LT	4,8	45	36	25	1,14	5,28	1,19
3521Immen- hausen	Tig	LS	3,0	29	30	24	0,87	6,48	0,99
7341Stubersheim	Flä	L	3,5	31	39	28	1,06	4,23	1,03
6321Berfa	-	S	3,5	31	34	24	0,88	4,91	1,02
2361Geschendorf	Mar	LT	3,9	38	42	33	0,99	5,54	1,12
"	Mar	LT	3,9	39	44	32	1,41	5,33	1,09
"	Mar	LT	3,9	40	41	31	1,58	5,33	1,10
7110Obermaßhol- derbach	Arn	L	3,9	28	32	22	0,83	5,33	1,14
8702Himmel- stadt	Arn	S	4,8	44	37	26	1,09	4,81	1,14

Nacktgerste aus verschiedenen Gegenden 1974 (S. 95)

7521Gochsheim	-	L	6,0	33	13	33	0,41	5,19	1,19
7421Bichis- hausen	-	L	6,4	32	13	33	0,35	4,67	1,09
7187Lindlein	-	L	6,4	34	18	31	0,38	5,03	1,18
7181Engelhards- hausen	-	L	6,0	33	14	30	0,41	5,14	0,99
6991Reutsachsen	-	T	6,4	47	12	32	0,38	5,14	1,18

Abkürzungen: (für Tabellen S. 129 - 140)

Dip = Diplomat, Jub = Jubilar, Adl = Adler, Kol = Kolibri.,
 Kra = Kranich, Car = Caribo, Flo = Florian, Rob = Robert
 Fes = Festo, Pro = Progress, Ber = Berthold, Han = Hanno
 Mar = Markus, Top = Topfit, Gra = Grano,

WW = Winterweizen, SW = Sommerweizen,

PK = Petkuser-Kurzstroh, PN = Petkuser-Normalstroh, Sch = Schmitt

Arn = Arnold, Flä = Flämings-Krone, Fic = Fichtelgebirgs-Hafer,

Can = Candida, Mar = Marino, Tig = Tiger

L = Lehm, LT = Lehm-Ton, LS = Lehm-Sand, S = Sand, T = Ton,

K = Kalk, LL = Lehm-Löss

L i t e r a t u r ü b e r s i c h t

- (1) Walsh, A.: Spectrochim. Acta 7, 108 (1955)
- (2) Alkemade, C.Th.J.; Milatz J.M.W.: Appl. Sci. Res. Sect. B4
289 (1955)
- (3) Alkemade, C.Th.J.; Milatz, J.M.W.: J. Opt. Soc. Am.
45, 583 (1955)
- (4) Tyndall, J.: Six lectures of light, D. Appleton & Co
New York (1898)
- (5) Massmann, H.: Angew. Chemie 86, Nr. 15, 543 (1974)
- (6) Massmann, H.: Angew. Chemie 86, Nr. 15, 543 (1974)
- (7) David, D.J.: Analyst 85, 495 (1960)
- (8) Mac Phee, W.S.G.; Ball, D.F.: J.Sci.Fd.Agric. 18, 376 (1967)
- (9) Ure, A.M.; Berrow, M.L.: Anal.Chem.Acta 52, 247 (1970)
- (10) Williams, T.R.; Wilkenson, B.; Wadsworth, G.A.; Bartor,
D.H.; Beer, W.J.: J.Sci.Fd.Agric. 17, 344 (1967)
- (11) Yuan, T.L.; Breland, H.L.: Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 33, 868 (1969)
- (12) Perkins, H.F.: Soil Science and Plant Analysis 1, 35 (1970)
- (13) Chapman, H.D.; Pratt, P.F.: Methods of Analysis for Soils,
Plants and Waters, University of California 1961
- (14) Jones, J.; Issac, R.A.: Agron. J. 61, 393 (1969)
- (15) Bowen, J.H.M.: Analyst 92, 124 (1967)
- (16) David, D.J.: Analyst 84, 536 (1959)
- (17) Roach, A.G.; Sanderson, P.; Williams, D.R.: Analyst 93, 42 (1968)
- (18) Morsches, B.; Tölg, G.: Z. Anal. Chem. 250, 81 (1970)
- (19) Trüdeau, D.L.; Freire, E.F.: Clin.Chem. 13, 101 (1967)
- (20) Willis, J.B.: Anal. Chem. 33, 556 (1961)
- (21) Paschen, K.: Dtsch. med. Wschr. 95, 2570 (1970)
- (22) Olson, A.D.; Hamlin, W.B.: Clin.Chem. 15, 438 (1969)

- (23) Ringhardt, J.; Welz, B.: Z.anal.Chem. 243, 190 (1968)
- (24) Hansen, J.: Aus.J.Med.Tech. 34, 1 (1968)
- (25) Levy, A.L.; Katz, E.M.: Clin.Chem. 16, 840 (1970)
- (26) Bartels, H.: At.Absorp.Newsl. 6, 132 (1967)
- (27) Dawson, J.B.; Ellis, D.J.; Newton, H.: Clin.Chem.Acta 21, 33 (1968)
- (28) Partor, M.; Humoller, F.; Mahler, D.: Clin.Chem. 13, 40 (1967)
- (29) Sprague, S.; Slavin, W.: At.Absorp.Newsl. 4, 228 (1965)
- (30) Trudeau, D.L.; Frier, E.F.: Clin.Chem. 13, 101 (1967)
- (31) Zettner, A.; Rafferty, K.; Jarechi, H.: At.Absorp.Newsl. 7 (1968)
- (32) Willis, J.B.: Anal.Chem. 34, 614 (1962)
- (33) Kopito, L.; Shwachmann, H.: J.Lab.Clin.Med. 70, 326 (1967)
- (34) Lindstedt, G.: Analyst 95, 264 (1970)
- (35) Glenn, M.T.; Savory, J.: Anal.Chem. 1, 203 (1973)
- (36) Bowman, J.A.; Willis, J.B.: Anal.Chem. 39, 1220 (1967)
- (37) Hatch, W.R.; Ott, W.L.: Anal.Chem. 40, 2085 (1968)
- (38) Rubeska, J.: Anal.Chim.Acta 40, 187 (1968)
- (39) Ingamells, C.O.: Anal.Chim.Acta 52, 323 (1970)
- (40) O'Shaughnessy, P.T.: Anal.Chem. 11, 1946 (1973)
- (41) Althaus, E.: N.Jb.Mineral. 9, 259 (1966)
- (42) Simpson, G.K.; Blay, R.A.: Food Trade Review 35, 37 (Aug. 1966)
- (43) Dalton, E.F.; Malanoski, A.J.: J.Ass.Offic.Anal.Chem.
52, 1035 (1969)
- (44) Thompson, M.H.: J.Ass.Offic.Anal.Chem. 52, 55 (1969)
- (45) Guillaumin, R.: At.Absorp.Newsl. 5, 19 (1966)
- (46) Ross, J.T.H.; Price, W.J.: J.Sci.Food Agr. 21, 51 (1970)
- (47) Boppel, B.: Z.Anal.Chem. 268, 114 (1974)
- (48) Seiler, H.: Mitt.Lebensmittelunters. 63, 180 (1972)
- (49) Bergner, K.G.; Lang, B.: Deu.Lebensm.Runds. 4, 121 (1971)

- (50) Baltes, W.: *Deu. Lebensm. Rundsch.* 11, 396 (1971)
- (51) Barrows, J.A.; Heerdt, J.C.; Willis, J.B.: *Anal. Chem.*
37, 579 (1965)
- (52) Sprague, S.; Slavin, W.: *At. Absorp. Newsl.* 4, 367 (1965)
- (53) Peterson, G.E.; Kahn, H.L.: *At. Absorp. Newsl.* 9, 71 (1970)
- (54) Trendt, D.: *At. Absorp. Newsl.* 4, 348 (1965)
- (55) Kerber, J.D.: *Appl. Spectry* 20, 212 (1966)
- (56) Hally; Bratzel, M.P.; Chakrabarti: *Talanta* 20, 755 (1973)
- (57) Dalrymple, B.A.; Kenner, C.T.: *J. Pharm. Sci.* 58, 604 (1969)
- (58) Mario, E.; Gerner, R.E.: *J. Pharm. Sci.* 57, 1243 (1968)
- (59) Druckman, D.: *At. Absorp. Newsl.* 6, 113 (1967)
- (60) Simonian, J.V.: *At. Absorp. Newsl.* 7, 63 (1968)
- (61) Slavin, W.: *At. Absorp. Newsl.* 4, 192 (1965)
- (62) Hartley, F.R.; Inglis, A.S.: *Analyst* 93, 394 (1968)
- (63) Angino, E.E.; Billings, G.K.; Anderson, N.: *Chem. Geol.*
1, 145 (1966)
- (64) Brooks, R.; Prestey, B.J.; Kaplan, I.R.: *Talanta* 14, 809 (1967)
- (65) Fishman, M.J.; Downs, S.C.: *Methods for Analysis of Selected Metals in Water by Atomic Absorption; Geological Survey Water Supply Paper 1540-C, US. Government Printing Office Washington DC 1965*
- (66) Welz, B.; Wiedeking, E.: *Z. Anal. Chem.* 264, 110 (1973)
- (67) Balzer, F.: *Diplomarbeit Marburg 1973*
- (68) Knecht, J.; Stork, G.: *Z. Anal. Chem.* 270, 97 (1974)
- (69) Wöhlbier, W.: *Landwirtsch. Forschung* 16. Sonderh. S. 18 (1962)
- (70) Seibold, M.: *Landwirtsch. Forschung* 16. Sonderh. S. 27 (1962)
- (71) Ammon, R.: *Mainzer Kongreßvorträge der DGE Frankfurt 1957*

- (72) Wissenschaftliche Tabellen 7. Aufl. 1968 Ciba-Geigy
Basel
- (73) DLG-Futterwerttabellen: Mineralstoffgehalte in Futter-
mitteln DLG-Verlag Frankfurt 1973
- (74) Dokumentationsstelle der Universität Hohenheim
- (75) Brandau, K.: Dissertation Marburg 1975
- (76) Welz, B.: Atomabsorptionsspektroskopie 1972, S. 70/71
- (77) Balzer, F.; Knecht, J.; Stork, G.: Z. Anal. Chem. (im Druck)
- (78) Analytische Methoden der Atomabsorptionsspektrophoto-
metrie 1971, Perkin-Elmer, Bodenseewerk
- (79) Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung
Detmold
- (80) Souci et al.: Die Zusammensetzung der Lebensmittel,
2 Bde Stuttgart 1962/64
- (81) Högel u. Lauber: Nährwert der Lebensmittel, Sonder-
druck Eidgen. Gesundheitsamt
- (82) Schall, H.: Nahrungsmitteltabelle, 18. Aufl. Leipzig 1962
- (83) Schtenberg et al.: Chem. Zusammensetzung und Nährwert
der Lebensmittel, Berlin 1959
- (84) Kazakov, D.; Kireev, V. M.; Saharova, J. A.: Moskau, Tehnol.
Inst. Pesc. (1973) S. 56-57
- (85) Grizo, V. A.; Sinelnikova, L. E.; Porceelli, M. D.; Finaeva
L. K.: Odessa, Pisc. Tehnol. (1974) S. 150-52
- (86) Pichl, J.; Panyr, M.; Rostlinna Yyropa (Prag) 117 (1971) S. 11
- (87) Kljacko, J. A.; Golik, E. M.; Malina, V. P.: Pisc. Tehnol
(1972) S. 18
- (88) Cesev, K. S.; Barelko, J. B.: Pisc. Tehnol. 4 (83) (1971) S. 146
- (89) Singh, H. G.; Lamb, C. A.: Agronomy Journal 678, 52 (1960)

- (90) Schlettwein-Gsell, D.; Seiler, H.: Mitt. Lebensmittel-
unters. 63, 188 (1972)
- (91) Schuphan, W.: Ernährungs-Umschau 18, 148 (1971)
- (92) English, R.M.: Food and Nutr. Notes and Reviews 26,
5/6 45, (1969)
- (93) Kljacko, J.; Malina, V.; Gorskova, L.: Prom. (1974) Russ.
- (94) " " " : Pisc.Tehnol
(1974) S. 34
- (95) Pflugmacher, B.: Archiv f. Tierernährung und Tierzucht
Bd. 9, 581 (1932)
- (96) Nakamura, F.J.; Mitchell, H.H.: J.Nutrit. 25, 39 (1943)
- (97) Hood, S.L.; Parks, R.Q.; Hurwitz, C.: Ind.Eng.Chem.Anal.
Ed. 16, 202 (1944)
- (98) Koch, O.G.; Koch-Dedik, G.A.: Handbuch der Spurenana-
lyse Berlin 1974 S. 180
- (99) Sansoni, B.; Kracke, W.: Z.Anal.Chem. 243, 209 (1969)
- (100) (98) S. 194
- (101) (78)
- (102) (98) S. 195
- (103) Analytikal Methods Committee, Analyst 85, 643 (1960)
- (104) Bowen, H.J.M.: Analyst 92, 124 (1967)
- (105) Seiler, H.: Mitt. Lebensmittelunters. 63, 180 (1972)

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Stork

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich
herzlich für seine Hilfe und die vielseitigen Anregungen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. J. Knecht
für seine Hilfe bei der Durchführung der Ausrechnung.
Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für
die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit meinen
Dank aus.

Lebenslauf

Am 22.4.40 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Fritz Balzer und seiner Frau geb. Mittelman in Marburg geboren. Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Grundschule in Wallau/Lahn und anschließend das Realgymnasium in Biedenkopf/Lahn bis zur Unterprima. Es folgte von 1960 bis 1962 eine kaufmännische Lehre bei der Firma Willersinn und Walter in Ludwigshafen am Rhein. Von 1962 bis 1964 besuchte ich die Außenhandels- und Verkehrsschule in Bremen und schloß dort als "Betriebswirt" (HWF) ab. Von 1964 bis 1966 war ich als kaufmännischer Angestellter in Stuttgart und in Ernsthäusen Kreis Frankenberg tätig. Dann nahm ich von September 1966 bis zum März 1968 am gymnasialen Vorbereitungskurs für die Nichtschüler-Reifeprüfung teil und erhielt im März 1968 die Hochschulreife.

Im Sommersemester 1968 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Im Juni 1970 legte ich die Diplomchemikervorprüfung ab und im Juli 1972 bestand ich die Hauptdiplomprüfung.

Im Anschluß daran begann ich mit der Durchführung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Stork mit dem Thema:
"Untersuchungen zur flammenlosen Atomabsorptionsspektrophotometrie der Elemente Kupfer, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom".

Die vorliegende Arbeit entstand von April 1973 bis Juni 1975 unter Anleitung von Prof. Dr. G. Stork.

